

THÈSE DE
PARIS.
1891
N^o. 59.

D'ORDRE
723.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES.

PAR

M. Philippe-A. GUYE.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR LA DISSYMMÉTRIE MOLÉCULAIRE.

2^e THÈSE. — LE COEFFICIENT CRITIQUE ET LA DÉTERMINATION
DU POIDS MOLÉCULAIRE AU POINT CRITIQUE.

Soutenues le 27 juin 1891, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président*.

LIPPMANN, } *Examineurs*.
DITTE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55

1891

11 June

RIE A, N° 161.

° D'ORDRE

723.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Philippe-A. GUYE.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR LA DISSYMMÉTRIE MOLÉCULAIRE.

2^e THÈSE. — LE COEFFICIENT CRITIQUE ET LA DÉTERMINATION
DU POIDS MOLÉCULAIRE AU POINT CRITIQUE.

Soutenues le 2^e juin 1891, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN, } *Examineurs.*
DITTE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55

1891



ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeurs honoraires	PASTEUR.	
	DUCHARTRE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure,
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	O. BONNET.....	Astronomie.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
Professeurs.....	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
Chargé du cours.....	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	WOLF.....	Physique céleste.
Professeurs adjoints..	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	JOLY.....	Chimie.
Secrétaire.....	PHILIPPON.	

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

17409

Quai des Grands-Augustins, 55.

A

MONSIEUR C. FRIEDEL,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.

PHILIPPE-A. GUYE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE

SUR LA

DISSYMMÉTRIE MOLÉCULAIRE.

INTRODUCTION.

En 1860, M. Pasteur découvrait les rapports entre l'hémiédrie non superposable et l'activité optique, puis il démontrait que toutes les combinaisons chimiques sans exception se partagent en deux grandes classes : celles dont la molécule réalise un arrangement d'atomes dissymétrique ; celles dont la molécule réalise un arrangement d'atomes homoédrique. En même temps, les admirables recherches sur lesquelles il s'appuyait lui permettaient d'affirmer que toutes les molécules des corps actifs réalisent précisément un arrangement dissymétrique des atomes ; qu'à tout corps dextrogyre doit correspondre un lévogyre ; que les racémiques résultent de la juxtaposition des deux arrangements moléculaires dissymétriques droits et gauches ⁽¹⁾.

(1) *Leçons de Chimie* professées, en 1860, à la Société chimique de Paris (Hachette et C^{ie}), 1861 : PASTEUR, *Leçons sur la dissymétrie moléculaire*.

C'est aussi ce qui faisait dire à M. Pasteur, à propos des acides tartriques droit et gauche (*loc. cit.*, p. 25) : « Nous savons, d'une part, que les arrangements moléculaires des deux acides tartriques sont dissymétriques et, de l'autre, qu'ils sont rigoureusement les mêmes, avec la différence d'offrir des dissymétries de sens opposés. Les atomes de l'acide

Ces remarquables résultats, dont l'exactitude a été confirmée depuis par de nombreuses recherches, doivent être considérés comme les premières bases solides de ce qu'on appelle aujourd'hui la *Stéréochimie*. Cependant, plusieurs savants qui se sont occupés récemment de cette question, semblent avoir un peu perdu de vue le point de départ de nos idées actuelles sur la « *configuration* » des molécules organiques. C'est pourquoi je ne crois pas inutile de montrer d'abord avec quelques détails comment les idées émises par M. Pasteur se relient tout naturellement à celles qui ont cours aujourd'hui. Non seulement l'exposition de mes propres recherches n'en sera que facilitée ; mais cette manière de faire aura le principal avantage de démontrer, je l'espère, que les conceptions sur lesquelles je m'appuie ont une base aussi scientifique que sérieuse et forment un tout absolument logique.

Ce travail sera donc divisé en deux Parties :

I. — *Considérations théoriques.*

On trouvera dans cette Partie un essai de systématisation des bases de la Stéréochimie et plus particulièrement de ce qui concerne la *dissymétrie moléculaire*.

Puis j'indiquerai un mode d'évaluation de la dissymétrie moléculaire par la notion de ce que j'ai appelé le *produit d'asymétrie*. Je déduirai de cette notion *les deux premières lois du pouvoir rotatoire dans les séries organiques*.

tartrique droit sont-ils groupés suivant les spires d'une hélice dextrorsum, ou placés au sommet d'un tétraèdre irrégulier, ou disposés suivant tel assemblage dissymétrique déterminé ? Nous ne saurions répondre à ces questions. Mais ce qui ne peut être l'objet d'aucun doute, c'est qu'il y a groupement des atomes suivant un ordre dissymétrique à image non superposable. Ce qui n'est pas moins certain, c'est que les atomes de l'acide gauche réalisent précisément le groupement dissymétrique inverse de celui-ci. Nous savons enfin que l'acide paratartrique (racémique) résulte de la juxtaposition de ces deux groupements d'atomes inversement dissymétriques. »

II. — *Vérifications expérimentales* basées sur l'étude optique de corps actifs appartenant aux groupes suivants :

Dérivés amyliques primaires,
Dérivés amyliques secondaires,
Dérivés tartriques,
Dérivés maliques et aspartiques,
Dérivés de la leucine,
Dérivés mercapturiques,
Dérivés lactiques.

PREMIÈRE PARTIE.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

I. — LA DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE.

L'étude de la dissymétrie moléculaire est étroitement liée aux propriétés optiques connues sous le nom de *polarisation rotatoire*. On sait, en effet, que certains corps organiques, traversés par un rayon de lumière polarisée, ont la remarquable propriété de faire dévier le plan de polarisation.

Par des considérations qui s'appuient sur la théorie mathématique de la lumière, c'est-à-dire sur une des parties les mieux assises de nos connaissances scientifiques, on peut donner une démonstration rigoureuse du principe suivant, qui est fondamental pour le sujet qui nous occupe et qui vient jeter une vive lumière sur toutes les questions qui en dépendent :

Tout milieu actif sur la lumière polarisée est par cela même dissymétrique ⁽¹⁾.

(¹) Voici une démonstration que je reproduis sous la forme que M. C. Soret lui a donnée dans un travail récent sur la polarisation

Or, l'expérience nous apprend que le phénomène de la polarisation rotatoire a été observé, jusqu'à présent, sur des corps cristallisés ⁽¹⁾ et sur des corps liquides. Examinons séparément ces deux cas.

A l'exception du sulfate de strychnine ⁽²⁾ et de l'alun d'amylamine, tous les corps cristallisés perdent leur propriété rotatoire soit par la fusion, soit par la dissolution. C'est ainsi que le quartz fondu devient inactif; de même la solution de chlorate de sodium est sans action sur la lumière polarisée; par contre, cette solution inactive laisse toujours déposer des cristaux gauches et droits, alors même qu'elle a été préparée avec des cristaux d'une même espèce (Marbach).

rotatoire naturelle (*Arch. Sc. phys. nat.*, Genève, 1890 (3), 24, 592).

Un milieu naturellement actif ne peut posséder de plan de symétrie passant par le rayon lumineux sur lequel il agit, car il n'y aurait pas de raison pour que la rotation s'effectuât dans un sens plutôt que dans l'autre; la rotation serait alors un effet sans cause.

Un milieu naturellement actif ne peut non plus avoir de plan de symétrie perpendiculaire au rayon lumineux, car deux rayons se propageant en sens inverse devraient éprouver des rotations de sens inverse par rapport à ce plan, c'est-à-dire de même sens par rapport à des axes fixes, ce qui est contraire à l'expérience.

Pour la même raison, il ne peut y avoir de centre de symétrie.

Comme, d'autre part, l'activité optique se manifeste également dans toutes les directions chez les corps amorphes, liquides ou cristallisés dans le système cubique, et suivant l'axe principal dans les cristaux quadratiques ou hexagonaux; qu'elle se manifeste, par conséquent, dans des directions qui seraient parallèles ou perpendiculaires aux plans de symétrie, si ceux-ci existaient; on doit conclure que les milieux qui possèdent la polarisation rotatoire naturelle, telle que nous la connaissons, ne peuvent avoir ni plans ni centre de symétrie.

Un milieu ne possédant ni plans ni centre de symétrie étant, par définition, un milieu dissymétrique, le principe fondamental se trouve démontré.

(1) Voir la liste de ces composés cristallisés actifs: *Agenda du chimiste*, 1891, p. 126, et *Physik. chem. Tabellen*, de Landolt et Börnstein (1883), p. 223.

(2) D'après M. Wyrouboff (*Bullet. Soc. Minéral.*, 1884), le sulfate de strychnine ne serait pas actif à l'état cristallisé.

De ces faits et d'autres semblables on a conclu que *le pouvoir rotatoire des cristaux dont les solutions sont inactives a pour seule cause la structure cristalline dissymétrique, en d'autres termes, l'arrangement dissymétrique des molécules dans le cristal.*

D'autre part, un très grand nombre de corps organiques ne présentent le pouvoir rotatoire qu'à l'état *liquide* ou *dissous*. Cette propriété n'est pas altérée dans le liquide en mouvement. Si les composés sont assez stables, l'activité optique persiste lorsqu'on les fond en plaques transparentes ou lorsqu'on les porte à l'état de vapeur.

De ces faits on a conclu que *le pouvoir rotatoire des corps liquides ou dissous a pour seule cause la structure dissymétrique de la molécule, en d'autres termes, l'arrangement dissymétrique des atomes dans la molécule.*

Ces deux principes ont été formulés pour la première fois par Biot. Leur précision actuelle date des travaux de M. Pasteur.

Indépendamment de ces deux catégories de corps actifs, il en existe une troisième dont les représentants sont doués de la propriété rotatoire, aussi bien à l'état cristallisé qu'à l'état liquide ou de solution. Tel est le cas de l'alun d'amylamine et peut-être aussi du sulfate de strychnine. Le pouvoir rotatoire des composés de ce troisième groupe a pour cause : 1° ou la dissymétrie moléculaire seule; 2° ou la dissymétrie cristalline et la dissymétrie moléculaire simultanément.

En résumé, l'activité optique des cristaux peut avoir deux causes : ou la dissymétrie cristalline ou la dissymétrie moléculaire (ou peut-être ces deux dissymétries en même temps). Le pouvoir rotatoire des corps actifs, en solution ou à l'état liquide, ne peut, au contraire, avoir qu'une seule cause : la dissymétrie moléculaire.

Ces principes étant posés, reprenons l'étude des corps actifs par arrangement dissymétrique des atomes dans la

molécule, — étude à laquelle sont dès lors exclusivement consacrées les pages qui suivent, — et voyons comment M. Pasteur a pu déduire des principes énoncés ci-dessus des rapports d'isomérisie du plus haut intérêt à une époque où l'on parlait à peine de formules développées, tout au plus de formules typiques ou de radicaux.

Les objets matériels dissymétriques sont caractérisés par cette propriété remarquable de ne pas être superposables à leur image dans une glace. En d'autres termes, une forme dissymétrique étant donnée, il existe toujours une forme de dissymétrie inverse; un tétraèdre irrégulier, par exemple, aura nécessairement son inverse non superposable, comme la main gauche correspond à la main droite. Pour parler le langage des géomètres, une figure dissymétrique peut exister sous deux formes enantiomorphes ou symétriques par rapport à un plan.

En raison même de cette propriété des corps dissymétriques, M. Pasteur a été amené à formuler les principes suivants (1) :

I. *Le groupement des atomes dans la molécule d'un corps actif ne peut se faire que suivant un ordre dissymétrique à image non superposable* (2).

II. *A un corps de dissymétrie droite correspond donc toujours un corps de dissymétrie gauche; à un dextrogyre correspond toujours un lévogyre; les groupements atomiques de ces deux corps sont l'inverse l'un de l'autre, comme un tétraèdre irrégulier droit est l'inverse d'un*

(1) Ces principes n'ont pas été publiés par M. Pasteur sous la forme didactique qui leur est donnée dans cette étude. Ils n'en ont pas moins été exprimés par M. Pasteur avec une netteté absolue, et si je les reproduis ici sous cette forme, je ne crois pas du tout faire œuvre personnelle, mais simplement résumer les idées dont je me suis inspiré au cours de mon travail.

(2) PASTEUR, *Confér. Soc. chim.*, p. 25, 30, 40; 1860.

tétraèdre irrégulier gauche, comme la main droite est l'inverse de la main gauche ⁽¹⁾.

De la similitude des deux figures de dissymétrie inverse, M. Pasteur conclut ensuite que :

III. *Toutes les propriétés physiques d'un corps dextrogyre et de son inverse lévogyre sont rigoureusement les mêmes, sauf en ce qui concerne leur action sur la lumière polarisée. L'un fait tourner le plan de polarisation à droite de la même quantité que l'autre à gauche. Leurs propriétés chimiques sont aussi les mêmes, sauf en ce qui concerne leur mode d'action vis-à-vis de corps eux-mêmes actifs; exemple : tartrate de cinchonine* ⁽²⁾.

Est-il besoin d'ajouter que toutes ces conclusions étaient en même temps confirmées par les faits et le sont actuellement d'une manière qui ne laisse plus rien à désirer. C'est ainsi que l'on connaît aujourd'hui deux alcools amyliques primaires actifs, deux asparagines actives, deux acides maliques actifs, deux acides tartriques actifs, deux leucines actives, deux acides phénylglycoliques actifs, deux coniines actives, deux acides lactiques actifs, deux acides caproïques actifs, deux tétrahydronaphtylène-diamines actives, deux α -pipécolines actives, deux α -éthyle-pipécolines actives, etc.

Mais allons plus loin : à toute structure atomique de dissymétrie droite correspond, avons-nous vu, une structure inverse de dissymétrie gauche. De telle sorte que :

IV. *Tout composé dont la molécule est dissymétrique se présente non seulement sous ses deux variétés actives, dextrogyre et lévogyre, mais encore sous une troisième forme symétrique résultant de la juxtaposition du corps droit et du corps gauche : le racémique* ⁽³⁾.

(1) PASTEUR, *Confér. Soc. chim.*, p. 25, 26, 38; 1860.

(2) PASTEUR, *loc. cit.*, p. 26, 41, 42, 43.

(3) PASTEUR, *loc. cit.*, p. 38. M. Pasteur admettait en outre l'exis-

V. *Le racémique peut être dédoublé en ses deux éléments constitutifs droit et gauche* ⁽¹⁾.

De fait, M. Pasteur dédoublait l'acide racémique en acide droit et en acide gauche. On a dédoublé depuis un grand nombre de combinaisons semblables.

Enfin M. Pasteur ajoutait :

VI. *Beaucoup de corps, en apparence symétriques, sont probablement des racémiques* ⁽²⁾.

En même temps que M. Pasteur arrivait à ces remarquables conclusions, ou plutôt au début même de ses recherches, il constatait un fait non moins important, à savoir que *tous les corps actifs en solution présentent à l'état cristallisé les caractères de l'hémiédrie non superposable*. L'activité optique des corps liquides ou en solution ayant pour origine la dissymétrie de la molécule (deuxième principe de Biot), on pouvait conclure avec raison que *l'hémiédrie non superposable était, dans ce cas, une conséquence de la dissymétrie de la molécule* ⁽³⁾.

tence nécessaire du type non dédoublable. M. Le Bel et M. Van t'Hoff ont montré que ce type n'est possible que dans un nombre limité de cas.

(1) PASTEUR, *loc. cit.*, p. 20 et 21.

(2) PASTEUR, *loc. cit.*, p. 31.

(3) PASTEUR, *loc. cit.*, p. 25.

Il convient de rappeler que l'hémiédrie non superposable se rencontre aussi dans les deux cas suivants :

1° Chez tous les cristaux cubiques ou uniaxes, actifs sur la lumière polarisée, inactifs en solution (chlorate de sodium, quartz); dans ce cas, l'hémiédrie non superposable doit être considérée comme la conséquence de la dissymétrie cristalline.

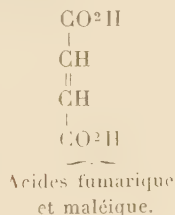
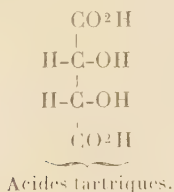
2° Chez certains cristaux biaxes, dont les uns sont actifs en solution (tartrates, par exemple), tandis que les autres sont inactifs en solution (benzophénone, sulfate de magnésium); dans cette dernière alternative, l'hémiédrie non superposable est encore la conséquence de la dissymétrie cristalline; dans la première alternative (cristaux biaxes actifs en solution), cette hémiédrie doit être attribuée à la dissymétrie moléculaire ou cristalline, ou bien à ces deux dissymétries se produisant en même temps.

Il est presque inutile de rappeler enfin que les cristaux biaxes sont

II. — LE CARBONE ASYMÉTRIQUE.

Avant d'exposer les idées introduites dans la Science par M. Le Bel et M. Van t'Hoff, il convient de rappeler que, à peu près à l'époque où M. Pasteur terminait ses recherches sur la dissymétrie moléculaire, la Chimie organique était en voie de subir une transformation complète. L'ingénieuse conception de la *quadrivalence du carbone*, proposée par M. Kekulé et par Couper, et, comme conséquence de cette notion, les *formules développées* venaient de placer le problème de l'isomérisie sur un terrain absolument nouveau : on parvenait ainsi à interpréter et à prévoir toutes les isomérisies des corps organiques avec une précision contrôlée à chaque pas par de nombreuses synthèses.

Cependant, on ne tardait pas à reconnaître que les formules nouvelles étaient impuissantes à rendre compte de quelques cas d'isomérisies appartenant aux deux groupes suivants : 1° composés actifs; 2° composés de la série éthylénique. C'est ainsi que les quatre acides tartriques ne pouvaient être représentés que par un schéma unique; de même, les acides fumarique et maléique.



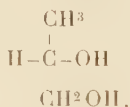
Préoccupé que l'on était alors de vérifier plutôt dans son ensemble le système des formules développées ou de

sans action sur la lumière polarisée, le phénomène de la rotation du plan de polarisation étant masqué par la double réfraction.

constitution, on ne fit pas grande attention à ces exceptions. Il est vrai qu'elles étaient peu nombreuses et qu'à la rigueur on pouvait les interpréter d'une façon plus ou moins plausible ⁽¹⁾; c'est ce qui explique pourquoi on s'est contenté pendant longtemps de les classer sous la désignation d'*isoméries physiques*.

Plusieurs savants avaient, du reste, signalé ces difficultés, lorsque M. Le Bel et M. Van t'Hoff ⁽²⁾ leur donnèrent, en 1874, une solution rationnelle et compatible avec les faits. Les considérations sur lesquelles elle repose ont été reproduites de divers côtés. Nous ne suivrons donc pas dans cette exposition l'ordre chronologique; nous nous bornerons à faire ressortir comment le schéma tétraédrique est une conséquence nécessaire de lois et de faits d'expérience qu'il convient tout d'abord de rappeler.

I. *Loi du carbone asymétrique* de MM. Le Bel et Van t'Hoff. — *Les seuls composés organiques actifs sont caractérisés par au moins un atome de carbone asymétrique*, c'est-à-dire, un atome de carbone saturé par quatre groupes ou atomes univalents de nature différente. Tel est, par exemple, le propylglycol actif de M. Le Bel :



On ne connaît pas un seul corps actif, bien étudié, qui fasse exception à cette règle.

⁽¹⁾ Telles étaient, par exemple, les formules proposées par M. Hübner (*Chem. Ber.*, t. V, p. 809; 1872), pour expliquer les isomères des acides fumarique et maléique.

⁽²⁾ Voir pour toute la bibliographie sur ces travaux : *Dix ans dans l'histoire d'une théorie*, de M. Van t'Hoff; *Notice sur les travaux scientifiques* de M. Le Bel (Gauthier-Villars et fils, 1891); OSTWALD, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, t. I; 1891.

II. *Principe de la mobilité relative.* — Les atomes ne conservent dans la molécule qu'une mobilité relative.

Supposer que les atomes puissent prendre des mouvements quelconques dans la sphère d'action de la molécule revient à supposer que cette dernière ne peut être dissymétrique. Par suite, en vertu du principe fondamental énoncé au début de ce travail (l'activité optique des solutions démontre la structure dissymétrique des molécules), il ne pourrait pas y avoir de corps actifs, ce qui est contraire aux faits.

Soit donc que l'on suppose les atomes décrivant des orbites telles que les distances moyennes entre les atomes conservent des valeurs capables de maintenir la dissymétrie, ainsi que M. Berthelot ⁽¹⁾ l'a proposé, soit que l'on regarde les atomes comme oscillant autour de certaines positions d'équilibre, cela revient à admettre qu'ils occupent des positions moyennes fixes.

III. *Lois de l'isomérisie.* — On ne connaît qu'un seul isomère répondant soit à la formule générale CR^3R' , soit à la formule générale $CR^2R'R''$.

On sait que toutes les tentatives faites pour préparer des isomères répondant à ces deux formules ont toujours échoué. C'est un fait d'une généralité absolue, qui ne souffre aucune exception ⁽²⁾.

Ces trois principes étant regardés comme démontrés, voici comment ils conduisent nécessairement au schéma tétraédrique.

Schéma tétraédrique. — Supposons d'abord, pour la

⁽¹⁾ BERTHELOT, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XXIII, p. 338; 1875.

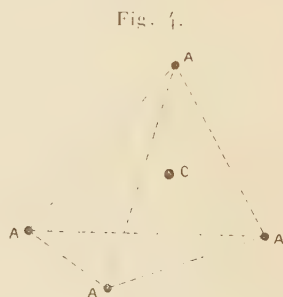
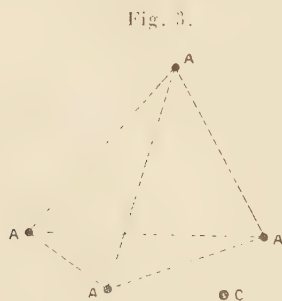
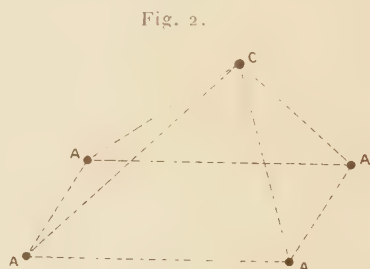
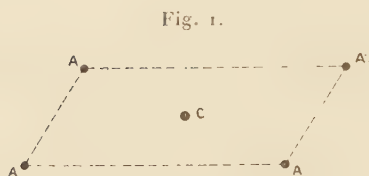
⁽²⁾ On pourrait supposer que les isomères de ces deux formules CR^3R' et $CR^2R'R''$ existent bien, mais ont des propriétés si voisines que les caractères de l'isomérisie nous échappent totalement. C'est évidemment là une hypothèse qui n'a rien d'absurde en soi, mais en faveur de laquelle on ne peut invoquer aujourd'hui aucun fait.

simplicité des raisonnements, qu'un atome de carbone **C** soit susceptible de former avec quatre atomes monovalents **A** le composé CA_4 , et cherchons à nous représenter comment peuvent être placés dans l'espace quatre atomes monovalents combinés au carbone. En vertu du second principe, on ne peut faire que les hypothèses suivantes :

1° Les quatre atomes monovalents sont tous dans le même plan, ou bien, trois d'entre eux déterminant un plan, le quatrième se trouve en dehors de ce plan.

2° L'atome de carbone se trouve placé à l'intérieur de la figure formée par les quatre atomes **A**, ou à l'extérieur de cette figure.

Ces deux hypothèses, combinées deux à deux, conduisent aux quatre schémas suivants, les seuls que l'on puisse concevoir :



Il est maintenant facile de démontrer que le seul schéma compatible avec les faits est celui de la *fig. 4*.

En effet, dans le schéma n° 1, le plan AAAA, dans lequel se trouve l'atome de carbone, est un plan de symétrie et restera un plan de symétrie lorsque les quatre atomes seront différents, $AA'A''A'''$. Ce schéma ne peut donc rendre compte de l'existence des corps actifs; il fait prévoir, en outre, deux isomères $CA^2A'A''$; il doit donc être rejeté comme contraire à l'expérience.

Avec le schéma n° 2, le composé $CA^2A'A''$ sera représenté par l'une des deux figures suivantes :

Fig. 5.

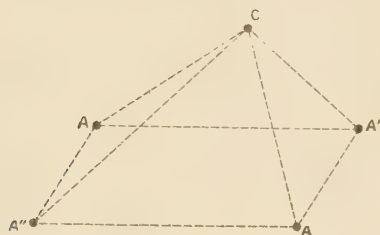
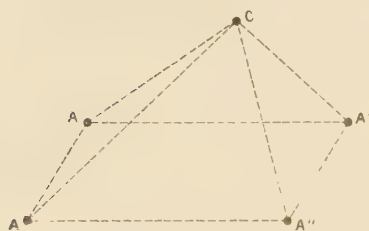


Fig. 6.



C'est dire qu'il devrait exister au moins sous deux formes isomériques différentes.

Le schéma n° 2 est donc encore en contradiction avec l'expérience.

Le schéma n° 3 conduirait au moins à deux isomères CA^3A' et $CA^2A'A''$, ce qui est encore en opposition avec les faits.

Par exclusion, il ne reste donc que le schéma tétraédrique n° 4 qui seul soit compatible avec les résultats de l'expérience.

Dans tout ce qui précède nous avons supposé le carbone combiné à des atomes monovalents A, A', A'', Il est évident que les mêmes raisonnements s'appliqueraient à des radicaux monovalents R, R', R'', De ce que l'expérience nous apprend que de semblables radicaux donnent exactement le même nombre d'isomères que des atomes simples, nous pouvons en effet conclure, comme un fait d'expérience, que leurs mouvements et leurs positions sont tels qu'on peut assimiler ces radicaux à des atomes monovalents.

En résumé, si les trois principes sur lesquels s'appuie cette démonstration sont bien exacts, nous sommes en droit de conclure logiquement que, lorsque quatre atomes sont combinés au carbone, les positions moyennes de ces quatre atomes ne sont pas dans un même plan; que, trois d'entre eux déterminant un plan, le quatrième se trouve nécessairement en dehors de ce plan, les quatre positions moyennes se trouvant à peu près orientées comme les quatre sommets d'un tétraèdre; que l'atome de carbone enfin se trouve à l'intérieur de ce tétraèdre.

Pour une première approximation et pour la simplicité du raisonnement, on peut, avec M. Van t'Hoff, regarder ce tétraèdre comme régulier; c'est ce que je ferai dans la suite de ce travail, tout en tenant compte, s'il y a lieu, des réserves importantes faites sur ce point par M. Le Bel ⁽¹⁾.

Avant d'aller plus loin, et pour terminer cette analyse des théories sur lesquelles je me suis appuyé, il convient de voir comment elles se relient aux conclusions de M. Pasteur et quels résultats importants elles ont donnés.

Il est aisé de constater, en premier lieu, que le schéma

(1) LE BEL, *Bulletin de la Société chimique*, 1890, 3^e série, t. III, p. 788.

tétraédrique de M. Le Bel et de M. Van t'Hoff satisfait à toutes les conditions posées par M. Pasteur dans ses études sur la dissymétrie moléculaire.

Le groupement $CRR'R''R'''$, ou *carbone asymétrique*, est dissymétrique, et peut exister sous deux formes à image non superposable (Principe I de M. Pasteur).

Il fait prévoir le corps de dissymétrie droite et celui de dissymétrie gauche : le dextrogyre et le lévogyre (Principe II).

Il justifie l'identité des propriétés physiques et chimiques de ces deux isomères (Principe III).

Il rend compte de l'existence du racémique (Principe IV).

Il satisfait à l'expérience du dédoublement du racémique (Principe V).

Indépendamment de toutes ces confirmations, les remarquables conceptions de M. Le Bel et de M. Van t'Hoff ont permis de prévoir plusieurs faits très importants.

Nous avons déjà vu que les seuls corps susceptibles d'être dédoublés en isomères actifs doivent être caractérisés par au moins un atome de carbone asymétrique.

Dans le cas où la molécule contient deux carbones asymétriques de même nature, elle peut donner lieu à quatre modifications différentes : le corps dextrogyre, le lévogyre, le racémique et l'inactif non dédoublable.

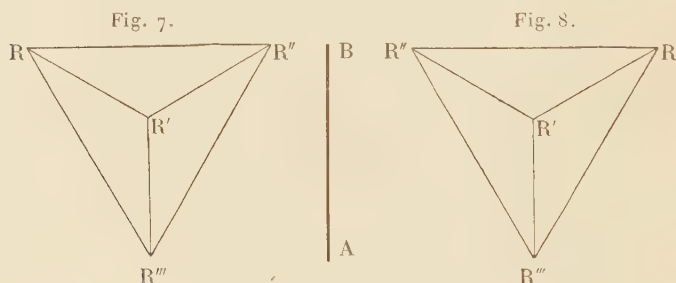
Si la molécule contient plusieurs carbones asymétriques, on peut concevoir l'existence d'un plus grand nombre d'isomères optiques, dont plusieurs ont été déjà isolés, notamment dans les groupes du camphre (M. Haller) et du limonène (M. Wallach).

Appliquées aux corps éthyléniques par M. Wislicenus et ses élèves, et aux dérivés d'addition du benzène par M. Beyer, ces conceptions ont conduit à des résultats fort intéressants. C'est ainsi qu'ont été isolés, dans la série phtalique, plusieurs composés nouveaux, dont l'existence était impossible à prévoir, au moyen des formules planes.

M. Friedel a interprété de même les isoméries des deux hexachlorures de benzène et signalé des relations frappantes entre la symétrie cristalline de ces deux dérivés et celles des schémas stéréochimiques par lesquels on peut les représenter. Enfin des recherches récentes de M. Le Bel, relatives à l'action des ferments sur les bases organiques, de MM. Auwers et V. Meyer, Hantsch et Werner, Beckmann et Goldschmidt sur les isoméries des oxymes font prévoir que des considérations d'ordre stéréochimique devront être appliquées à l'étude des dérivés de l'azote.

III. — PRODUIT D'ASYMÉTRIE ET LOIS DU POUVOIR ROTATOIRE.

Soit un carbone asymétrique $CRR'R''R'''$, sous ses deux formes de dissymétrie inverse représentant, l'une le dérivé dextrogyre, l'autre le dérivé lévogyre.



Les deux tétraèdres schématisques ainsi obtenus sont l'un, de dissymétrie droite, l'autre, de dissymétrie gauche. La ligne AB représente la trace du plan (perpendiculaire au plan de la figure), par rapport auquel les deux tétraèdres sont symétriques.

Supposons à peu près égales les masses des quatre groupes liés au carbone, par exemple :

$$R = 100, \quad R' = 101, \quad R'' = 102, \quad R''' = 103.$$

Il est évident que la dissymétrie de la molécule ainsi formée sera de beaucoup inférieure à celle d'un corps dans lequel les masses des quatre groupes seront très différentes, soit, par exemple :

$$R = 1, \quad R' = 10, \quad R'' = 100, \quad R''' = 1000.$$

La dissymétrie étant, d'autre part, une conséquence nécessaire du pouvoir rotatoire, et celui-ci variant en réalité dans des limites étendues, le bon sens indique que les molécules des corps, fortement actifs, doivent être beaucoup plus dissymétriques que celles des corps dont l'activité optique est voisine de zéro.

Si l'on avait un moyen d'évaluer la dissymétrie d'un atome de carbone asymétrique, il est très vraisemblable d'admettre que les variations du pouvoir rotatoire, dans une même série de dérivés, seraient une fonction simple de la quantité donnant la mesure de cette dissymétrie.

Telle est l'hypothèse dont je me suis inspiré au début de ce travail. Il faut reconnaître qu'elle n'avait rien de nécessaire. Voici cependant les considérations qui permettent de la soumettre au contrôle des faits.

Produit d'asymétrie. — Il est évident que toute expression servant à évaluer la dissymétrie du carbone doit satisfaire aux conditions suivantes :

1° Elle doit s'annuler toutes les fois que l'atome de carbone redevient symétrique, la dissymétrie étant alors nulle.

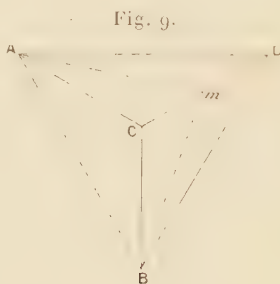
2° Elle doit, en vertu même des notations convenues, changer de signe lorsqu'on passe de la figure de dissymétrie droite à celle de dissymétrie gauche, ou, ce qui revient au même, du corps dextrogyre au lévogyre.

Rappelons donc les principaux caractères qui différencient un tétraèdre asymétrique d'un tétraèdre symétrique :

le premier ne possède aucun plan de symétrie; le second en possède :

6	dans le cas du corps		CR^1
3	»	»	 $CR'R^3$
1	»	»	 $CR'R^7R^2$

Chacun de ces plans satisfait à la condition de passer par une arête AB du tétraèdre régulier et de couper l'arête opposée CD en son milieu m (fig. 9).



Désignons les six plans du composé CR^1 sous le nom de *plans primitifs de symétrie du carbone* ou, plus simplement, *plans de symétrie du carbone*.

D'autre part, en vertu d'un principe de mécanique bien connu, on sait que le centre de gravité d'une figure ayant un plan de symétrie doit se trouver sur ce plan. De là résulte que, tant que le carbone sera symétrique, le centre de gravité de la molécule restera sur l'un au moins de ces six plans. Au contraire, si le carbone devient asymétrique, le centre de gravité de la molécule se trouvera en dehors de ces plans.

Retenons ce dernier point, et désignons par $d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6$ les distances du centre de gravité à chacun des six plans de symétrie du carbone. Ces distances se trouveront d'un côté ou de l'autre de chacun de ces plans.

Convenons enfin de regarder pour chaque plan, comme positives, les distances comptées d'un certain côté du plan, et comme négatives, celles comptées de l'autre côté; le choix du côté des $+$ et de celui des $-$ étant arbitraire, mais la notation restant la même pour toute une série de dérivés.

Cela posé, je dis que le produit

$$P = d_1 \times d_2 \times d_3 \times d_4 \times d_5 \times d_6,$$

que j'appelle *produit d'asymétrie*, est une mesure de la dissymétrie du tétraèdre. Ce produit satisfait, en effet, aux deux conditions énoncées plus haut :

1° Si le carbone redevient symétrique, le centre de gravité de la molécule se trouvera sur l'un au moins des six plans de symétrie; l'un des six facteurs $d_1, d_2, \dots, d_6$ sera nul, et le produit nul aussi.

2° Lorsqu'on passe de la figure de dissymétrie droite à celle de dissymétrie gauche, un seul (ou trois) des six facteurs change de signe; d'où résulte que le produit d'asymétrie change de signe en conservant sa valeur absolue.

Le produit d'asymétrie est donc bien une mesure de la dissymétrie du tétraèdre et, par suite, du pouvoir rotatoire.

Cette notion du produit d'asymétrie étant ainsi établie, je vais en déduire quelques conséquences susceptibles d'être facilement contrôlées par l'expérience. Mais, auparavant, il importe de dire quelques mots sur la détermination du centre de gravité de la molécule.

Centre de gravité de la molécule. — Nous avons vu que les six plans de symétrie du tétraèdre régulier sont définis par la condition de passer par une arête bd , et de couper l'arête opposée ac en son milieu X (*fig. 10*).

Tel est, par exemple, le plan bdX . Pour abrégier le langage, je désigne chaque plan de symétrie par le nom de

l'arête qu'il divise en deux parties égales. Le plan bdX sera donc désigné : le plan ac .

Fig. 10.



En outre, lorsque le centre de gravité de la molécule se trouve entre le plan ac (soit bdX) et le sommet a , je dirai, pour abrégé, qu'il se trouve du côté a du plan ac . Je dirai de même qu'il se trouve du côté c lorsqu'il sera situé entre le plan ac (soit bdX) et le sommet c . De même enfin pour tous les plans de symétrie.

Ces conventions établies, cherchons la position du centre de gravité de la molécule $CRR'R''R'''$ relativement à l'un quelconque des plans de symétrie, soit, par exemple, relativement au plan ca (c'est-à-dire au plan coupant l'arête ca). Soit donc d_1 la distance du centre de gravité à ce plan.

Nous distinguerons deux cas, suivant que les masses $RR'R''R'''$ sont supposées concentrées ou non aux quatre sommets du tétraèdre.

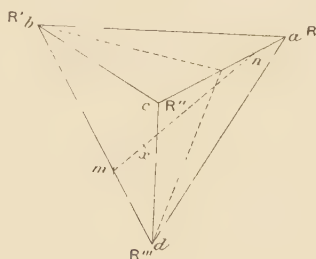
PREMIER CAS. — *Les masses $RR'R''R'''$ sont supposées concentrées aux quatre sommets du tétraèdre.*

Le centre de gravité des deux masses R' et R''' se trouve sur la droite bd , par exemple en m , donc dans le plan ac . Par conséquent, ces deux masses R' et R''' n'influeront pas sur le signe du facteur d_1 relatif au plan ac .

Quant aux masses R et R'' , leur résultante se trouvera en un point n de la droite ac , tel que $\frac{na}{nc} = \frac{R''}{R}$.

En d'autres termes, le point n se trouvera du côté a ou du côté c du plan ac , suivant que R sera plus grand ou plus petit que R'' .

Fig. 11.



Il nous reste enfin à composer la masse $(R' + R''')$ en m avec la masse $(R + R'')$ en n . Leur résultante se trouverait en un point x de la droite nm , tel que

$$\frac{nx}{mx} = \frac{R' + R'''}{R + R''}.$$

Mais, et c'est là le point essentiel, toute la droite mn est entièrement située du côté a du plan ac , à l'exception du point m qui se trouve dans ce plan. Le centre de gravité de la molécule ne pouvant être en m , il en résulte qu'il se trouvera du même côté du plan ac que le point n .

De là la règle :

Le centre de gravité de la molécule est situé, relativement à chaque plan de symétrie, du côté du sommet de masse maximum.

Par exemple, si R est plus grand que R' , le centre de gravité de la molécule sera du côté a du plan ab , etc.

DEUXIÈME CAS. — *Les masses R, R', R'', R''' ne sont pas concentrées au sommet du tétraèdre. Elles se trouvent sur les prolongements des droites oa, ob, oc, od , menées*

du centre de figure aux quatre sommets du tétraèdre (fig. 12).

Fig. 12.



Les masses R , R' , R'' , R''' se trouvent alors à l'extrémité de bras de leviers différents que je désigne par D , D' , D'' , D''' , ces distances étant mesurées à partir du centre de figure o du tétraèdre. Il est aisé de démontrer que leurs actions sont respectivement proportionnelles aux produits RD , $R'D'$, $R''D''$, $R'''D'''$, que je désigne sous le nom de *moments des groupes* R , R' , R'' , R''' . Dans ces conditions, la règle précédente deviendra :

Un plan de symétrie du tétraèdre coupant une arête aux deux extrémités de laquelle se trouvent deux masses R et R' , par exemple, le centre de gravité de la molécule, relativement à ce plan, est situé du côté du sommet de moment maximum ⁽¹⁾.

(¹) Voici les considérations qui conduisent à cette règle :

Quelle que soit la position exacte de ces masses, il est d'abord évident que les groupes R' et R'' , dont les centres de gravité sont placés sur les prolongements de ob et od , ont leur résultante dans le plan des droites ob et od , qui n'est autre que le plan de symétrie désigné ca . Cette résultante n'influera donc pas sur le signe du facteur d , relatif à ce plan. Il nous reste donc à trouver la résultante des masses R et R''' .

Construisons l'angle aoc des droites oa et oc prolongées jusqu'aux

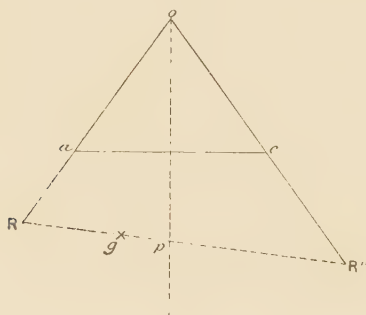
Par exemple, si $R''D''$ est plus grand que RD , le centre de gravité de la molécule est situé du côté c du plan ca .

Les distances auxquelles se trouvent les centres de gravité des masses R , R' , R'' , R''' peuvent s'évaluer d'une manière relative par des considérations empruntées à la théorie des volumes moléculaires. Je reviendrai ultérieurement sur ce sujet avec tous les détails qu'il comporte.

Je me borne, pour le moment, à faire remarquer que ces distances interatomiques ne doivent pas différer beaucoup les unes des autres. On sait en effet que la réfraction moléculaire est une grandeur à peu près proportionnelle

points R et R'' , où nous supposerons concentrées les masses R et R'' (*fig. 13*). Posons $oR = D$ et $oR'' = D''$.

Fig. 13.



Il s'agit de savoir si le centre de gravité g des masses R et R'' est à droite ou à gauche du plan de symétrie coupant le milieu de l'arête ac , plan dont la trace est donnée par la bissectrice op de l'angle aoc .

En vertu des propriétés de la bissectrice d'un angle d'un triangle, on a

$$\frac{\overline{Rp}}{\overline{R''p}} = \frac{\overline{oR}}{\overline{oR''}} = \frac{D}{D''}.$$

D'autre part, en vertu des règles relatives à la composition des

au volume de la molécule supposée sphérique ⁽¹⁾; que, d'autre part, ces réfractions moléculaires peuvent se cal-

centres de gravité,

$$\frac{\overline{Rg}}{R''g} = \frac{R''}{R}.$$

Le point g se trouvera à gauche ou à droite du point p suivant que $\overline{Rp}$ sera plus grand ou plus petit que $\overline{Rg}$.

Or des deux proportions ci-dessus on déduit

$$(1) \quad \frac{\overline{Rp}}{\overline{Rp} + \overline{R''p}} = \frac{D}{D + D''}$$

et

$$(2) \quad \frac{\overline{Rg}}{\overline{Rg} + \overline{R''g}} = \frac{R''}{R + R''}.$$

Réduisant les seconds membres au même dénominateur, il vient

$$(1') \quad \frac{RD + R''D}{(R + R'')(D + D'')}.$$

et

$$(2') \quad \frac{R''D'' + R''D}{(R + R'')(D + D'')}.$$

Par conséquent, en observant que $\overline{Rp} + \overline{R''p} = \overline{RR''} = \overline{Rg} + \overline{R''g}$, on a

$$(1'') \quad \overline{Rp} = \frac{RD + R''D}{(R + R'')(D + D'')} \overline{RR''}$$

$$(2'') \quad \overline{Rg} = \frac{R''D'' + R''D}{(R + R'')(D + D'')} \overline{RR''}.$$

Les longueurs $\overline{Rp}$ et $\overline{Rg}$ sont données par les fractions (1'') et (2''), qui sont identiques, sauf les premiers termes du numérateur, les produits RD et $R''D''$. De là résulte que $\overline{Rp}$ sera plus grand ou plus petit que $\overline{Rg}$, suivant que RD sera plus grand ou plus petit que $R''D''$. En d'autres termes, le centre de gravité g se trouvera du côté a ou du côté c du plan ca , suivant que le produit RD sera plus grand ou plus petit que $R''D''$, ce qu'il fallait démontrer.

Cette démonstration est indépendante de l'angle aoc , à la seule condition que la trace op du plan de symétrie se confonde avec la bissectrice de cet angle.

(¹) Les considérations par lesquelles M. F. Exner a mis cette notion en évidence ont été développées dans mon Mémoire sur le coefficient cri-

culer, *a priori*, au moyen d'une somme de coefficients atomiques. On trouvera dans le Tableau suivant les valeurs les plus récentes des réfractions atomiques des corps organiques ⁽¹⁾. Ces nombres représentent donc les volumes moyens occupés par chaque atome dans la molécule.

Éléments.	Réfractions atomiques.	Diamètres atomiques.
Carbone simplement lié.....	2,37	1,33
Hydrogène.....	1,10	1,03
Oxygène d'un hydroxyle.....	1,51	1,15
Oxygène (d'éther).....	1,66	1,18
Oxygène doublement lié au carbone.	2,33	1,33
Azote.....	2,76	1,40
Chlore.....	6,01	1,82
Brome.....	8,86	2,07
Iode.....	13,81	2,40

En prenant les racines cubiques de ces coefficients, on obtient des nombres, consignés sous le nom de *diamètres atomiques*, auxquels ils sont à peu près proportionnels. L'expression de *diamètre atomique* représente alors en quelque sorte le diamètre de la sphère moyenne d'action de l'atome considéré.

Les distances comprises entre deux atomes s'exprimeront par des nombres à peu près proportionnels aux nombres suivants :

$$\begin{aligned} \text{Distance entre C et H.....} & \frac{1,33}{2} + \frac{1,03}{2} = 1,18 \\ \text{» C et O (de OH).} & \frac{1,33}{2} + \frac{1,15}{2} = 1,24 \end{aligned}$$

tique (*Annales de Chimie et de Physique*, 6^e série, t. XXI, p. 208; *Arch. Sc. ph. nat.*, Genève, 3^e série, t. XXIII, p. 19).

Je rappelle, en outre, que l'on arrive à cette même notion du volume de la molécule supposée sphérique par la considération du covolume du frottement des gaz et de la densité au point d'ébullition. Ces diverses méthodes concordent autant qu'on peut le désirer.

(¹) BRÜHL, *Zeitsch. f. physik Chemie*, t. VII, p. 191; 1891.

Distance entre O et H.....	$\frac{1,15}{2} + \frac{1,03}{2} = 1,09$
» C et Cl.....	$\frac{1,33}{2} + \frac{1,82}{2} = 1,58$
» C et J.....	$\frac{1,33}{2} + \frac{2,40}{2} = 1,87$

Ces exemples démontrent que les distances interatomiques ne doivent pas différer beaucoup les unes des autres, de telle sorte que, lorsque les masses des quatre groupes substituants seront à peu près égales, c'est alors seulement que ces distances exerceront une influence sur la valeur des moments de chaque groupe. Autrement, on peut, dans la plupart des cas, n'en tenir aucun compte, surtout lorsqu'il s'agit de déterminer seulement le signe du pouvoir rotatoire (¹).

Lois du pouvoir rotatoire. — En admettant dès lors que le produit d'asymétrie est une mesure du pouvoir rotatoire (²), nous pouvons déduire de cette hypothèse quelques conséquences susceptibles d'être contrôlées par l'expérience :

PREMIÈRE LOI. — *Toutes les fois que la substitution d'un élément ou radical par un autre dans la molécule d'un corps actif a pour effet de laisser le centre de gravité du même côté des plans de symétrie du carbone actif, le pouvoir rotatoire du dérivé substitué ainsi obtenu doit conserver le même signe.*

En effet, dans ce cas, les six facteurs du produit d'asymétrie conservent leur signe; donc le produit lui-même ne change pas de signe.

(¹) Ces considérations sont le développement de la réserve faite lors de ma première Communication (*Comptes rendus Acad. Sciences*, 1890, t. CX, p. 716), pour le cas où deux masses sont à peu près égales.

(²) La forme de la fonction qui relie ces deux propriétés n'a pas besoin d'être spécifiée. Il suffit que le produit d'asymétrie change de signe et s'annule en même temps que l'activité optique.

DEUXIÈME LOI. — *Si, par suite d'une substitution, le centre de gravité passe d'un côté de l'un des plans de symétrie à l'autre côté, les pouvoirs rotatoires de la substance primitive et du dérivé substitué ainsi obtenu doivent être de signes contraires.*

En effet, dans ce cas, un seul des facteurs du produit d'asymétrie change de signe, et par suite le produit lui-même doit changer de signe.

On pourrait encore déduire les lois relatives au cas où deux ou trois des facteurs du produit d'asymétrie changent de signe.

Mais, suivant que l'on suppose que les atomes de carbone simplement liés conservent ou perdent leur mobilité dans la molécule, on arrive à des résultats différents qu'il importe de discuter avec beaucoup de soin. Je laisse donc provisoirement de côté ces conséquences de l'hypothèse fondamentale, pour ne m'occuper, tout d'abord, que de vérifications relatives aux deux lois qui viennent d'être énoncées.

Je rappelle en outre que, dans ma première Communication à l'Académie des Sciences, j'ai formulé une troisième loi ainsi conçue :

« Si, par suite d'une substitution, le centre de gravité de la molécule s'éloigne des plans de symétrie, le pouvoir rotatoire du substitué doit être plus grand que celui dont il dérive; il doit être au contraire plus petit si le centre de gravité se rapproche des plans de symétrie. »

En soumettant cet énoncé à un calcul plus rigoureux, j'ai reconnu qu'il demandait à être précisé; ce sujet fera l'objet d'une étude spéciale.

DEUXIÈME PARTIE

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DES DEUX PREMIÈRES LOIS
DU POUVOIR ROTATOIRE

Lorsque j'ai annoncé pour la première fois les relations qui existent entre le produit d'asymétrie et le pouvoir rotatoire, je pensais que l'on devait trouver très facilement les matériaux nécessaires pour faire leur vérification expérimentale en rassemblant les nombreuses mesures polarimétriques répandues un peu partout dans les Mémoires de Chimie.

Mais, en réunissant ces données, j'ai constaté que les corps actifs d'une constitution relativement simple étaient peu nombreux. Or c'était précisément à des exemples simples qu'il importait tout d'abord de s'adresser. C'est pourquoi je me suis décidé à préparer et à revoir toute une série de dérivés actifs simples, et, en premier lieu, *ceux qui sont caractérisés par un seul atome de carbone asymétrique placé dans une chaîne ouverte.*

A part quelques cas particuliers, faciles à interpréter, c'est à ce premier groupe de composés qu'est spécialement consacrée cette étude, les corps d'une constitution plus complexe devant faire l'objet de recherches ultérieures.

Observations polarimétriques.

Les observations polarimétriques nouvelles, consignées dans ce travail, ont été effectuées avec un appareil Laurent (grand modèle), construit pour la lumière monochromatique du sodium (D).

On a désigné par α_D les déviations angulaires observées à la température ordinaire et calculées pour une colonne de 10^{cm}. En réalité, aucune observation polarimétrique n'a été faite sur une colonne de liquide inférieure à 20^{cm}. Les tubes employés variaient de 20^{cm} à 50^{cm}.

Dans quelques cas, on a calculé le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ par les formules bien connues qui se trouvent dans tous les manuels, par exemple : *Agenda du chimiste*, 1890, p. 124.

Jusqu'à quel point peut-on regarder comme comparables les diverses observations polarimétriques? C'est une question qu'il convient d'examiner de près.

De fait, on se borne, dans la pratique, à mesurer le pouvoir rotatoire à la température ordinaire de 15°-20°, relativement à la raie D du sodium. Cette manière de faire revient à admettre que les mesures polarimétriques relatives à une même radiation, effectuées à une même température, sont comparables entre elles. A défaut de notion plus précise, je me suis contenté de ce *postulatum* qui ne doit être en réalité qu'une première approximation.

On sait, en effet, que la déviation du plan de polarisation dépend de la longueur d'onde, qu'elle peut même changer de signe pour une radiation spectrale donnée. Ce cas semble se produire surtout chez les corps dont le pouvoir rotatoire est voisin de zéro. En d'autres termes, les choses se passent peut-être comme si l'activité optique, au lieu d'être simplement fonction de λ , était fonction d'un terme $(\beta + \lambda)$, positif ou négatif, suivant que $\lambda \leq \beta$, et β étant une constante spécifique dépendant probablement des dimensions moléculaires.

D'autre part, la température exerce aussi une influence sur le pouvoir rotatoire ; tantôt ce dernier augmente avec une élévation de température, tantôt il diminue, sans que rien nous indique pourquoi ces changements se produisent dans un sens plutôt que dans l'autre.

Enfin, dans tous les cas où l'on ne peut faire d'observations polarimétriques que sur des corps dissous, il faudrait encore tenir compte de l'influence du dissolvant, qui semble dépendre à la fois de sa nature spécifique et de la concentration de la solution. Les résultats obtenus avec

un même composé actif observé dans plusieurs dissolvants présentent entre eux des écarts qui ne peuvent être attribués à des erreurs d'expérience. Cependant les nombres auxquels on arrive ainsi sont généralement d'un ordre de grandeur comparable. Il va de soi qu'il en est tout autrement lorsque le dissolvant exerce une action chimique sur le corps actif, par exemple dans le cas d'une dissolution de base active dans un acide ⁽¹⁾.

Ces considérations nous amènent tout naturellement à conclure que, tant que les observations polarimétriques ne seront pas rigoureusement comparables entre elles, c'est-à-dire rendues indépendantes de la longueur d'onde, de la température et du dissolvant, il faudra renoncer à trouver les lois QUANTITATIVES d'après lesquelles se produisent les changements de signe du pouvoir rotatoire et ses variations numériques absolues. Dans l'état actuel de nos connaissances sur la question, on ne peut arriver qu'à des résultats purement QUALITATIFS, nous permettant seulement d'affirmer que le pouvoir rotatoire de tel ou tel composé doit être plus grand ou plus petit que celui de tel autre, de même signe ou de signe contraire. C'est précisément ce dernier point, — signe du pouvoir rotatoire, — qu'il s'agit d'étudier pour la vérification des deux lois énoncées plus haut. C'est donc cette question du signe du pouvoir rotatoire qui sera pour ainsi dire seule prise en considération dans ce premier Mémoire sur la dissymétrie moléculaire.

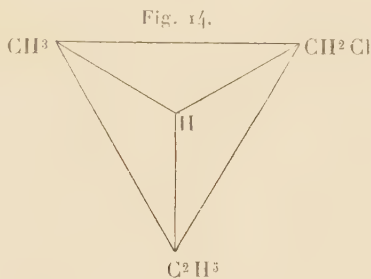
(1) Les faits relatifs à ces variations du pouvoir rotatoire suivant la longueur d'onde, la température et le dissolvant ont été l'objet de plusieurs importantes Monographies. On consultera sur cette question : VERDET, *Optique physique*. — LANDOLT, *Drehungsvermögen* (1879). — OSTWALD, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* (2^e édit.), 1891, I, 473. — HORSTMANN, un excellent article publié dans le *Handwörterbuch der Chemie* de M. Ladenbourg, t. VI, p. 479.

I. — DÉRIVÉS AMYLIQUES ACTIFS.

Le chlorure d'amylo actif $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{array}$ est caractérisé par un atome de carbone asymétrique. Les masses des quatre groupes substituants qui saturent ce carbone sont

$$\text{H} = 1, \quad \text{CH}^3 = 15, \quad \text{C}^2\text{H}^5 = 29, \quad \text{CH}^2\text{Cl} = 49,5.$$

Pour une première approximation, on peut supposer ces masses concentrées aux quatre sommets du tétraèdre schématisé par lequel on représente le carbone asymétrique (fig. 14).



Des diverses substitutions possibles dans le groupe CH^2Cl de masse maximum, celles qui ont pour effet de conserver au groupe ainsi obtenu une masse supérieure à celle des trois groupes non modifiés, H , CH^3 , C^2H^5 , doivent conduire, en vertu de la première loi du pouvoir rotatoire, à des dérivés amyliques actifs de même signe que le chlorure d'amylo.

Tel doit être, en particulier, le cas des composés ci-après qu'on peut tous regarder comme dérivant du chlorure d'amylo où l'on aurait successivement remplacé le groupe CH^2Cl , de masse 49,5, par chacun des groupes inscrits en regard du nom du composé.

Chlorure d'amyle	$\text{CH}^2 \text{Cl}$.
Bromure d'amyle	$\text{CH}^2 \text{Br}$.
Iodure d'amyle.....	$\text{CH}^2 \text{I}$.
Cyanure d'amyle.....	$\text{CH}^2 . \text{CAz}$.
Mercaptan amylique.....	$\text{CH}^2 . \text{SH}$.
Oxyde de méthylamyle.....	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{CH}^3$.
— d'éthylamyle.....	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{C}^2 \text{H}^5$.
— d'isobutylamyle.....	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{C}^3 \text{H}^9$.
— de benzylamyle	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{C}^7 \text{H}^7$.
— d'amyle	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{C}^5 \text{H}^{11}$.
Formiate d'amyle.....	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{COH}$.
Acétate d'amyle.....	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{C}^2 \text{OH}^3$.
Chloracétate d'amyle.....	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{C}^2 \text{O H}^2 \text{Cl}$.
Butyrate d'amyle	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{C}^4 \text{OH}^7$.
Benzoate d'amyle.....	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{C}^7 \text{OH}^5$.
Oxalate d'amyle.....	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{CO} . \text{CO}^2 . \text{C}^5 \text{H}^{11}$.
Nitrite d'amyle.....	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{AzO}$.
Nitrate d'amyle.....	$\text{CH}^2 . \text{O} . \text{AzO}^2$.
Sulfocyanate d'amyle.....	$\text{CH}^2 . \text{SCAz}$.
*Acide amyle sulfurique.....	$\text{CH}^2 \text{O} . \text{SO}^3 \text{H}$.
Chlorure de valéryle	COCl .
Valéraldoxime.....	$\text{CH}^2 = \text{Az} . \text{OH}$.
Acide valérique.....	$\text{CO}^2 \text{H}$.
Valérate de méthyle	$\text{CO}^2 \text{CH}^3$.
Valérate d'éthyle.....	$\text{CO}^2 \text{C}^2 \text{H}^5$.
Valérate d'isobutyle.....	$\text{CO}^2 \text{C}^3 \text{H}^9$.
Valérate d'amyle.....	$\text{CO}^2 \text{C}^5 \text{H}^{11}$.
Valérate d'allyle.....	$\text{CO}^2 \text{C}^3 \text{H}^5$.
Valérate de diisobutylamine....	$\text{CO}^2 \text{H} . \text{AzH} (\text{C}^4 \text{H}^9)^2$.
Valérate d'aniline.....	$\text{CO}^2 \text{H} . \text{AzH}^2 . \text{C}^6 \text{H}^5$.
*Chlorhydrate d'amylamine.....	$\text{CH}^2 . \text{AzH}^2 . \text{HCl}$.
Formiate —	$\text{CH}^2 . \text{AzH}^2 . \text{HCO}^2 \text{H}$.
Propionate —	$\text{CH}^2 . \text{AzH}^2 . \text{C}^3 \text{H}^6 \text{O}^2$.
Valérate —	$\text{CH}^2 . \text{AzH}^2 . \text{C}^5 \text{H}^{10} \text{O}^2$.
Dichloroamylamine.....	$\text{CH}^2 . \text{AzCl}^2$.
Diamylamine.....	$\text{CH}^2 . \text{AzH} . \text{C}^5 \text{H}^{11}$.
Chlorhydrate de diamylamine...	$\text{CH}^2 . \text{AzH} \text{C}^5 \text{H}^{11} . \text{HCl}$.
Triamylamine	$\text{CH}^2 . \text{Az} (\text{C}^5 \text{H}^{11})^2$.
*Chlorhydrate de triamylamine..	$\text{CH}^2 . \text{Az} (\text{C}^5 \text{H}^{11})^2 . \text{HCl}$.
Oxypropylène-diamylamine....	$\text{CH}^2 . \text{A} \begin{array}{l} \diagup \text{C}^5 \text{H}^{11} \\ \diagdown \text{C}^3 \text{H}^7 \text{O} \end{array}$.
Éthylamyle.....	$\text{CH}^2 . \text{C}^2 \text{H}^5$.

Phénylamyle	$\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5.$
Diamyle.....	$\text{CH}^2.\text{C}^5\text{H}^{11}.$
Acide caproïque.....	$\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}.$

L'étude optique de plusieurs de ces composés a été faite par MM. Erlenmeyer et Hell, Just, Le Bel, Pierre et Puchot, Plimpton, Riban et Wurtz. J'ai préparé ou étudié à nouveau quelques-uns d'entre eux, ainsi que ceux dont le pouvoir rotatoire n'avait pas été mesuré, et j'ai constaté que *les quarante-trois dérivés amyliques ci-dessus sont polarimétriquement de même signe que le chlorure d'amyle, soit dextrogyres*. C'est une vérification importante de la première loi du pouvoir rotatoire.

Données expérimentales.

Le point de départ pour la préparation des dérivés amyliques actifs est l'alcool amylique de fermentation, que l'on peut regarder comme un mélange formé essentiellement d'alcool isoamylique $(\text{CH}^3)^2\text{CH}.\text{CH}^2\text{CH}^2\text{OH}$ et d'alcool amylique actif $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{C}^2\text{H}^3 \end{matrix} \text{CH} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{CH}^2\text{OH} \end{matrix}$ lévogyre (1).

Deux méthodes ont été proposées pour séparer ces deux corps. La première, due à M. Pasteur (2), consiste à traiter le mélange par l'acide sulfurique. Les deux acides amyl-sulfuriques formés donnent des sels de baryum de solubilités différentes, de sorte que, par des cristallisations successives, on parvient à opérer une séparation partielle du corps actif et de l'inactif.

La seconde méthode, proposée par M. Le Bel, consiste à

(1) Lorsqu'on suppose les masses des substituants concentrées aux sommets du tétraèdre, cet alcool devrait être dextrogyre si son chlorure est dextrogyre. On verra plus loin qu'il y a là une action de distance, non négligeable, ainsi que pour l'amylamine et l'aldéhyde valérique actives.

(2) PASTEUR, *Comptes rendus*, t. XLI, p. 296.

diriger un courant de gaz chlorhydrique sec dans le mélange des deux alcools.

L'alcool isoamylique s'éthérifie plus rapidement que le dérivé actif, de sorte que, par un traitement prolongé et après distillation, on obtient un produit relativement riche en corps actif. C'est ainsi que M. Le Bel a obtenu l'alcool amylique, le plus actif qui ait jamais été préparé.

Cependant rien ne prouve que l'on obtienne de cette façon un produit pur, fait sur lequel M. Plimpton a, du reste, insisté.

C'est pour cette raison que j'ai renoncé à purifier l'alcool amylique par l'un ou l'autre de ces procédés, d'autant plus que, pour les recherches que j'avais à faire, le signe du pouvoir rotatoire était pour moi le point important à connaître.

Je me suis donc simplement servi d'alcool amylique ordinaire actif dont les divers échantillons donnaient au polarimètre une déviation

$$\alpha_D = -2^\circ 30', \text{ à } -2^\circ 10'.$$

Chlorure, bromure et iodure d'amyle. — M. Le Bel ⁽¹⁾ a préparé ces trois corps avec l'alcool amylique actif purifié. Il a trouvé les nombres suivants :

Chlorure d'amyle.....	$\alpha_D = + 1^\circ 6'$
Bromure d'amyle.....	$\alpha_D = + 4^\circ 24'$
Iodure d'amyle.....	$\alpha_D = + 8^\circ 20'$

Antérieurement, M. Riban ⁽²⁾ avait annoncé que le chlorure était lévogyre, ce que M. Le Bel a attribué à la présence d'alcool amylique, facile à éloigner par un traitement à l'acide sulfurique. J'ai eu l'occasion de vérifier cette observation et de constater que le chlorure d'amyle préparé, soit au moyen du chlorure de phosphore, soit par

(1) LE BEL, *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XXV, p. 545; 1876.

(2) RIBAN, *Bull. Soc. Chim.* (1), t. XV, p. 4.

éthérification avec l'acide chlorhydrique, contient toujours une petite quantité d'alcool amylique.

C'est ainsi qu'un produit bien rectifié, qui donnait au polarimètre une déviation de $+ 0^{\circ} 8'$ pour 20^{cm} , tournait de $+ 0^{\circ} 47'$ pour 20^{cm} après avoir été traité par l'acide sulfurique, lavé et distillé.

Cyanure d'amylo et acide caproïque. — Ces deux corps ont été préparés par Wurtz⁽¹⁾ au moyen du chlorure d'amylo actif.

Cyanure d'amylo..... $\alpha_R = + 1^{\circ} 16'$

Acide caproïque..... $\alpha_R = + 3^{\circ} 20'$

Mercaptan amylique. — Je disposais d'une petite quantité de ce produit provenant de la fabrique T. Schuchardt; point d'ébullition : 120° .

Une solution préparée avec $7^{\text{gr}}, 27$ de substance diluée à 50^{cc} dans le benzène donnait une déviation de $+ 0^{\circ} 21'$, pour 50^{cm} . D'où l'on déduit $[\alpha]_D = + 0^{\circ}, 47$.

Sulfocyanate d'amylo. — Échantillon de même provenance; point d'ébullition : $196^{\circ}-198^{\circ}$.

Une solution préparée avec $5^{\text{gr}}, 99$ de substance diluée à 50^{cc} dans l'acétone donnait une déviation de $+ 1^{\circ}, 2'$ pour 50^{cm} . D'où $[\alpha]_D = + 1^{\circ}, 07$.

Éthers amyliques. — Ces éthers ont été préparés en dissolvant le sodium à froid dans un excès d'alcool amylique (1 partie de sodium pour 40 parties d'alcool), en ajoutant à cette solution d'amyloate de sodium la quantité calculée de chlorure de bromure ou d'iodure alcoolique



et en chauffant ensuite légèrement le mélange.

On reprend ensuite par l'eau, qui dissout le sel de soude ($\text{NaCl}, \text{NaBr}, \text{NaI}$); on sèche et on distille.

(1) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. LI, p. 318.

Oxyde de méthylamyle. — Point d'ébullition : 90° - 95° ;
 $\alpha_D = + 0^{\circ} 7'$.

Oxyde d'éthylamyle. — Point d'ébullition : 110° - 111° ;
 $\alpha_D = + 0^{\circ} 12'$.

La séparation complète de l'alcool amylique par distillation fractionnée est très difficile à effectuer. Après avoir répété l'opération plusieurs fois avec un appareil Le Bel-Henninger à cinq boules, le liquide était encore très faiblement lévogyre.

Ce n'est que par un traitement à froid par l'acide sulfurique (qui dissout l'alcool amylique, en décomposant une certaine quantité d'éther) que je suis parvenu à obtenir le produit donnant au polarimètre la déviation ci-dessus.

Oxyde de benzylamyle. — Point d'ébullition : 232° - 233° ; $\alpha_D = + 0^{\circ} 53'$.

Un échantillon d'oxyde de benzylamyle préparé au laboratoire de M. Barbier à Lyon a donné : point d'ébullition : 228° - 232° ; $\alpha_D = + 1^{\circ} 2'$.

Oxyde d'amyle. — L'échantillon que j'ai examiné provient également du laboratoire de M. Barbier, qui a bien voulu me laisser examiner divers produits amyliques de sa collection. Je tiens à lui en exprimer ici toute ma reconnaissance.

Point d'ébullition : 169° - 171° ; $\alpha_D = + 0^{\circ} 22'$.

L'éther amylique a déjà été mentionné comme dextrogyre ⁽¹⁾.

L'oxyde d'amyle actif est caractérisé par deux carbones asymétriques.

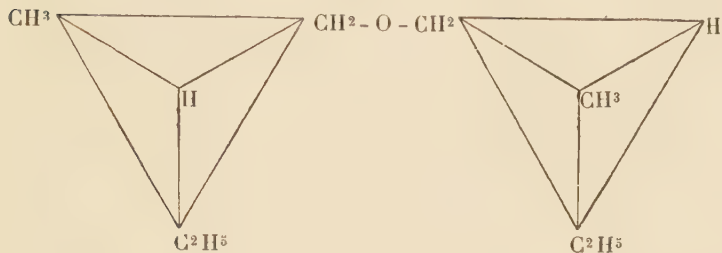
Ces deux atomes présentent la même dissymétrie. Donc leurs effets optiques doivent s'ajouter de même que pour l'acide tartrique.

Le fait est du reste évident si l'on admet, comme je l'ai

(1) *Dictionnaire de Wurtz*, premier supplément, p. 132.

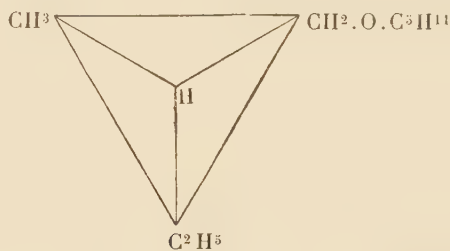
supposé, que la dissymétrie du carbone dépend avant tout des quatre masses substituantes. Dans ce cas, l'un quel-

Fig. 15.



conque des atomes asymétriques de l'éther amylique est représenté par le schéma

Fig. 16.



Dans l'évaluation de la dissymétrie du carbone asymétrique représenté par la *fig. 16*, le groupe $\text{CH}_2\text{O}.\text{C}^5\text{H}^{11}$ n'intervient que par sa masse et nullement par sa dissymétrie propre. Les choses se passent donc comme si le groupe C^5H^{11} était lui-même inactif.

Ce qui vient d'être dit de l'un des carbones asymétriques de l'éther amylique s'applique évidemment à l'autre, de sorte que ce composé doit être dextrogyre par chacun de ses deux carbones asymétriques. De toute manière, il ne peut donc être que dextrogyre.

Oxyde d'isobutylamyle. — Échantillon du laboratoire de M. Barbier.

Point d'ébullition : 145° - 147° ; $\alpha_D = + 0^{\circ} 5'$.

La préparation des oxydes d'amyloxy se ferait aussi facilement à partir du chlorure ou bromure ou iodure d'amyloxy réagissant sur les composés CH_3ONa , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, etc. La séparation du corps actif n'en serait que plus commode.

Si j'ai choisi le mode de préparation inverse, c'est que je tenais à démontrer que, contrairement à l'opinion généralement admise ⁽¹⁾, l'amyloxy de sodium formé à basse température n'est pas inactif, puisqu'il se transforme en éthers mixtes actifs.

Je ne suis pas parvenu à préparer l'amyloxy de sodium dans un milieu où il soit en même temps assez stable et assez soluble pour déterminer le signe de son pouvoir rotatoire. J'ai seulement pu constater que l'alcool amylique dans lequel on a dissous un peu de sodium, à basse température, est un peu moins actif que l'alcool primitif.

Formiate d'amyloxy. — Point d'ébullition : $123^{\circ}, 5$ - $124^{\circ}, 5$; $\alpha_D = + 0^{\circ} 10'$.

Acétate d'amyloxy. — Point d'ébullition : 139° - 140° ; $\alpha_D = + 1^{\circ} 29'$.

Chloro-acétate d'amyloxy. — Point d'ébullition : 190° - 193° ; $\alpha_D = + 1^{\circ} 35'$.

Propionate d'amyloxy. — Point d'ébullition : 160° - 161° ; $\alpha_D = + 1^{\circ} 24'$.

Butyrate d'amyloxy. — Dextrogyre d'après Pierre et Puchot ⁽²⁾.

Benzoate d'amyloxy. — Point d'ébullition : 254° - 257° ; $\alpha_D = + 2^{\circ} 15'$.

Se racémise pendant la distillation, car le même produit redistillé ne donnait plus que la déviation : $\alpha_D = + 1^{\circ} 20'$.

Tous ces éthers, dérivés des acides gras, ont été préparés

⁽¹⁾ Voir, par exemple, BEILSTEIN, *Handb. d. org. Chemie*, 2^e édition, t. I, p. 245.

⁽²⁾ PIERRE et PUCHOT, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1332. Je ne transcris pas ces observations, faites au saccharimètre Soleil.

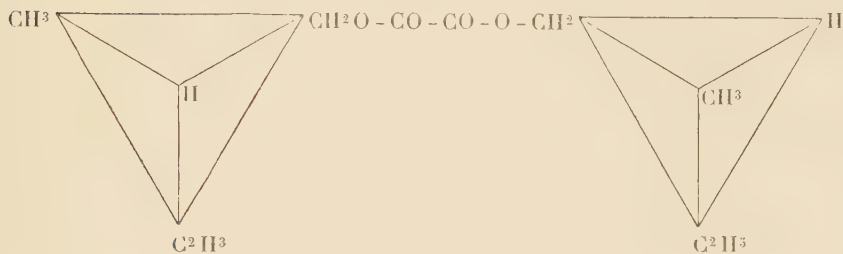
en chauffant au bain-marie un mélange d'alcool et d'acide, en présence d'une trace d'acide sulfurique. Seul, le benzoate d'amyloxy a été obtenu par réaction du chlorure de benzoyle sur l'alcool.

Indépendamment de ces éthers que j'ai préparés moi-même, j'ai encore examiné les trois éthers suivants, provenant de la maison Poulenc frères.

Oxalate d'amyloxy. — Point d'ébullition : 263° - 266° ; $\alpha_D = +2^{\circ}40'$.

L'oxalate d'amyloxy actif est caractérisé par deux atomes de carbone asymétriques (fig. 17) :

Fig. 17.



Ces deux atomes de carbone sont de même asymétrie, de telle sorte que leurs effets optiques s'ajoutent simplement, comme dans le cas de l'acide tartrique.

Nitrite d'amyloxy. — Point d'ébullition : 96° - 98° ; $\alpha_D = +0^{\circ}35'$.

Nitrate d'amyloxy. — $\alpha_D = +1^{\circ}12'$.

Acide amyloxy-sulfurique. — Obtenu en faisant réagir à froid des poids égaux d'alcool amylique et d'acide sulfurique concentré. On verse ensuite dans l'eau et l'on purifie par cristallisation du sel de baryum.

L'acide actif est dextrogyre, d'après les observations faites sur ses solutions aqueuses. Il en est de même des sels métalliques.

Bien que ce résultat soit conforme à ce que la théorie

fait prévoir, je ne le donne que sous toutes réserves. Les pouvoirs rotatoires des corps en solution dans l'eau paraissent soumis à de grandes variations, qui ont certainement pour cause la formation d'hydrates et la dissociation des sels.

Chlorure de valéryle. — Préparé par la méthode de M. Béchamp, en faisant réagir à froid le trichlorure de phosphore en quantité calculée sur l'acide valérique desséché. On décante le chlorure formé et l'on distille. Il reste dans le ballon une petite quantité d'un produit brun rouge, qui n'a pas été étudié autrement. Point d'ébullition : $\alpha_D = + 1^0 0'$.

L'acide valérique employé tournait de $\alpha_D = + 2^0 3'$.

Valéraldoxime. — Préparée par la méthode usuelle ⁽¹⁾. Point d'ébullition : 160^0-162^0 ; $\alpha_D = + 0^0 45'$. L'aldéhyde isovalérique employée tournait de $\alpha_D = + 0^0 42'$.

Acide valérique. — Des différentes méthodes proposées pour transformer l'alcool amylique en acide valérique, c'est celle de Pierre et Puchot ⁽²⁾ qui donne le meilleur rendement, en ce sens qu'on peut retirer tout l'alcool amylique non transformé.

Lorsqu'on oxyde à chaud par le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, on ne peut éviter : 1° la formation du valérate d'amyile due à l'action éthérifiante de l'acide sulfurique; 2° la combustion d'une partie de l'acide valérique formé (Erlenmeyer). C'est ce qui explique pourquoi le rendement est toujours inférieur à ce que demande la théorie. Ainsi, dans une opération où l'on traitait 125^{gr} d'alcool amylique, on a obtenu 35^{gr} de valérate d'amyile et 41^{gr} d'acide valérique.

Ce dernier, rectifié, passait à 173^0-176^0 ; $\alpha_D = + 5^0 6'$.

⁽¹⁾ PETRACZEK, *Chem. Ber.*, t. XIV, p. 829.

⁽²⁾ PIERRE et PUCHOT, *Ann. de Chim. et Phys.*, 4^e série, t. XXIX, p. 229.

L'acide valérique actif a été l'objet de plusieurs observations polarimétriques antérieures, dues à Pierre et Puchot ⁽¹⁾, à MM. Erlenmeyer et Hell ⁽²⁾. Ces derniers ont eu entre les mains un échantillon, préparé par oxydation de l'alcool amylique, qui donnait une déviation de $\alpha_D = +9^\circ 44'$.

Parmi les dérivés de l'acide valérique que j'ai examinés, plusieurs ont été préparés avec un produit du commerce qui donnait une déviation $\alpha_D = +2^\circ 3'$.

Valérate de méthyle. — Ce produit, ainsi que les deux suivants, provenait de la maison Poulenc frères. Point d'ébullition : $\alpha_D = +3^\circ 49'$.

Valérate d'éthyle. — Point d'ébullition : $\alpha_D = +2^\circ 15'$.

Valérate d'isobutyle. — Point d'ébullition : $\alpha_D = +2^\circ 28'$.

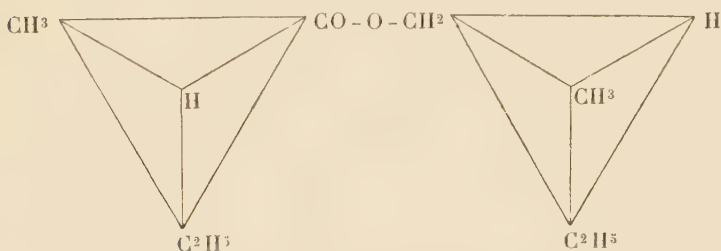
Valérate d'allyle. — Produit de la collection de M. Barbier. Point d'ébullition : $152^\circ-154^\circ$; $\alpha_D = +0^\circ 13'$.

Valérate d'amyle. — Préparé avec l'acide ($\alpha_D = +2^\circ 3'$). Point d'ébullition : $188^\circ-190^\circ$; $\alpha_D = +2^\circ 32'$.

Le valérate d'amyle formé pendant l'oxydation de l'alcool amylique en acide valérique ($\alpha_D = +5^\circ 6'$) donnait une déviation de : $\alpha_D = +5^\circ 55'$.

Le valérate d'amyle est caractérisé par deux atomes C asymétriques différents (*fig. 18*) :

Fig. 18.



(¹) PIERRE et PUCHOT, *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 1332. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (*loc. cit.*).

(²) ERLENMEYER et HELL, *Liebigs Annalen*, t. CLX, p. 257.

Ces deux atomes C doivent être dissymétriques droits. En effet, l'atome asymétrique de l'acide valérique serait dextrogyre dans le cas où le radical alcoolique amyle serait inactif; de même le carbone asymétrique de ce dernier serait dextrogyre dans le cas où le radical valéryle serait inactif. Le pouvoir rotatoire dextrogyre de la molécule de valérate d'amyle a donc une double raison d'être.

Valérate d'aniline. — Je n'ai pas isolé le valérate d'aniline. J'ai simplement constaté qu'un poids de $2^{\text{gr}},984$ d'acide valérique dilué à 50^{cc} au moyen d'un mélange à volumes égaux de benzène et d'aniline a fourni une solution active, qui tournait de $+0^{\circ}20'$ pour une épaisseur de 20^{cm} .

Valérate de diisobutylamine. — A $7^{\text{gr}},538$ d'acide valérique, dissous dans 20^{cc} de benzène, on a ajouté 10^{cc} de diisobutylamine fraîchement distillée, et de nouveau du benzène pour ramener le volume total à 50^{cc} . Cette solution donnait une déviation de $+1^{\circ}7'$ pour une colonne de liquide de 50^{cm} .

Dérivés de l'amylamine. — L'amylamine active et ses dérivés ont fait l'objet d'une étude complète de M. Plimpton ⁽¹⁾.

Au moyen d'un alcool amylique qui tournait de -4° pour 10^{cm} , ce savant a préparé une amylamine active : $\alpha_D = -3^{\circ}5'$ à $-3^{\circ}30'$.

La solution très concentrée obtenue en neutralisant cette base par l'acide chlorhydrique tournait de $+0^{\circ}30'$ pour 15^{cm} .

La diamylamine active, résultant de l'action du bromure d'amyle actif sur l'amylamine active, donnait une déviation de : $\alpha_D = +5^{\circ}15'$.

(1) PLIMPTON, *Comptes rendus*, t. XCII, p. 531 et 583. — *Chem. Soc.*, t. XXXIX, p. 332.

Son chlorhydrate en solution dans l'eau ($0^{\text{gr}}, 0784$ par gramme de solution) était aussi dextrogyre, soit $\alpha_D = + 1^{\circ}$, d'où M. Plimpton déduit $[\alpha]_D = + 12^{\circ}, 7$.

La triamylamine active, enfin, a donné $\alpha_D = + 44^{\circ}$; son chlorhydrate en solution aqueuse s'est aussi comporté comme dextrogyre.

Telles sont les observations faites par M. Plimpton. J'ajoute que, pour les sels en solution dans l'eau, il convient de faire les mêmes réserves que celles formulées dans le cas de l'acide amyle-sulfurique. C'est pourquoi je me suis décidé à examiner aussi les propriétés optiques d'autres sels d'amylamine qui peuvent être étudiés dans des conditions plus favorables.

Formiate, propionate et valérate d'amylamine. — Je me suis servi, dans ce but, d'un échantillon d'amylamine active, fort obligeamment mis à ma disposition par M. Le Bel. La déviation polarimétrique de ce produit était de $- 2^{\circ}$ pour 20^{cm} .

Avec l'idée d'éviter la formation d'hydrates et la dissociation possible des sels, j'ai dissous la base active dans un grand excès d'acide formique, ou propionique, ou valérique.

Formiate. — Un mélange de $24^{\text{gr}}, 33$ acide formique et de $6^{\text{gr}}, 80$ amylamine a donné au polarimètre une déviation de $+ 0^{\circ} 13'$ pour 20^{cm} .

Propionate. — Un mélange de 3^{gr} amylamine et de $17^{\text{gr}}, 63$ acide propionique tournait de $+ 0^{\circ} 8'$ pour 20^{cm} .

Valérate. — Un mélange formé de $17^{\text{gr}}, 80$ acide valérique ($\alpha_D = + 2^{\circ} 3'$) et de $1^{\text{gr}}, 58$ amylamine tournait de $3^{\circ} 46'$ pour 20^{cm} .

Cette dernière expérience n'est peut-être pas très concluante, en ce sens que le valérate d'amylamine pourrait fort bien être faiblement lévogyre, sans que ce caractère soit révélé par l'observation polarimétrique ci-dessus.

Dans tous les cas, le caractère dextrogyre du formiate et du propionate me paraît bien établi. Il est vrai que les lectures angulaires sont relatives à de très petits nombres. Mais les liquides étaient très limpides, ce qui permettait une grande exactitude de pointé. En outre, des observations faites à de longs intervalles ont toujours donné le même résultat, à 1' ou 2' près.

Oxypropylène-diamylamine. — Produit de la collection de M. Barbier, préparé par M. Lorisse.

Ce produit contenait une certaine quantité de dérivé actif, car il donnait au polarimètre une déviation de $+ 4^{\circ} 19'$ pour 20^{cm} .

Remarque. — Il y aurait à faire, au sujet des amylamines, des observations du même genre que celles faites à propos de l'éther amylique, de l'oxalate d'amyle. La diamylamine, la triamylamine, etc., sont en effet caractérisées par deux et trois carbones asymétriques, qui doivent tous être dextrogyres pour les mêmes raisons que celles qui ont été développées plus haut.

Dichloroamylamine $\text{C}^5\text{H}^{11}.\text{AzCl}^2$. — M. A. Berg, de Marseille, ayant eu l'obligeance de mettre à ma disposition une certaine quantité de ce produit ⁽¹⁾, j'ai pu examiner son activité optique. Ce corps étant très instable, il faut avoir soin de le filtrer sur de la laine de verre quelques instants avant de procéder à l'observation polarimétrique; sinon, les cristaux qui sont en suspension dans la liqueur ne laissent pas passer assez de lumière pour faire une bonne lecture. En prenant ces précautions, j'ai trouvé $\alpha_D = + 2^{\circ} 6'$.

La chlorodiamylamine, préparée aussi par M. Berg, s'est montrée absolument inactive. Ce composé a donc été racémisé pendant sa préparation.

(1) Ce corps a été décrit par M. BERG, *Bull. Soc. chim.* (3), t. III, p. 685.

Ethylamyle, diamyle. — Ces deux corps ont été préparés par M. Just ⁽¹⁾, à partir d'un iodure d'amyle actif dont le pouvoir rotatoire était $[\alpha]_D = + 2,43$. Cet iodure contenait donc une forte proportion de dérivés inactifs, M. Le Bel ayant trouvé

$$[\alpha]_D = \frac{8^{\circ} 20'}{1,54} = + 5,37.$$

Voici les rotations observées par M. Just, pour une longueur de 20^{cm} :

Éthylamyle.....	+ 5°, 39
Diamyle.....	+ 1°, 97

Amylbenzène ou phénylamyle. — J'ai préparé une petite quantité de ce produit par la réaction du bromure d'amyle sur le bromobenzène en présence du sodium (méthode Fittig), et j'ai trouvé $\alpha_D = + 1^{\circ} 4'$.

L'amylobenzène, préparé par la méthode de MM. Friedel et Crafts, est inactif, ainsi que j'ai pu m'en assurer sur un échantillon que M. Tissier a bien voulu mettre à ma disposition. Il faut en chercher la raison dans la transposition moléculaire que subit le bromure d'amyle en présence du chlorure d'aluminium.

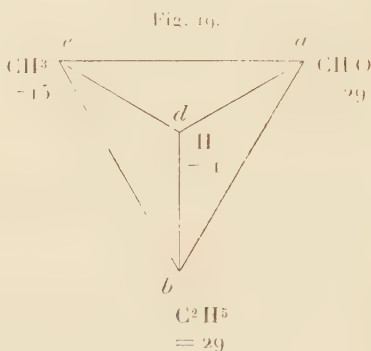
Cas particuliers : 1^o *Aldéhyde amylique ou valérique*



— Si nous supposons les quatre masses H, CH³, C²H⁵ et CHO concentrées aux quatre sommets du tétraèdre régulier (*fig.* 19), les masses CHO et C²H⁵ étant rigoureusement égales (29), le centre de gravité devrait se trouver sur le plan de symétrie coupant l'arête CHO - C²H⁵ ; par conséquent, l'aldéhyde valérique devrait être inactive.

(1) JUST, *Liebig's Annalen*, t. CCXX, p. 157.

L'expérience prouve qu'il n'en est rien, que cette aldéhyde est, au contraire, dextrogyre. Il faut donc en conclure que l'hypothèse qui consiste à supposer les masses rigoureusement concentrées aux sommets du tétraèdre cesse

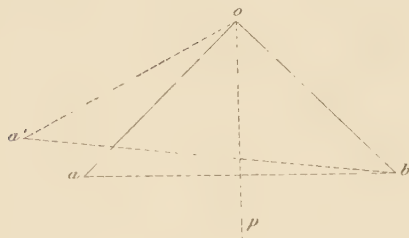


d'être applicable lorsque deux de ces masses sont à peu près de même grandeur. Cette hypothèse est suffisante lorsque les masses sont assez différentes les unes des autres, comme c'est le cas de tous les exemples précédents. Mais on conçoit très bien que, même au point de vue purement schématique, on ne puisse admettre que les masses soient rigoureusement concentrées aux quatre sommets du tétraèdre. Elles doivent, au contraire, se trouver à des distances variables suivant la nature des groupes, de telle sorte qu'en appelant, par exemple, D et D' les distances comprises entre les centres de gravité de CHO et de C^2H^5 et le centre de figure du tétraèdre, on ait, dans le cas de l'aldéhyde valérique, $D \times 29 > D' \times 29$, ou, ce qui revient au même, $D > D'$.

Mais l'existence du pouvoir rotatoire de ce composé peut encore se concevoir d'une autre manière : soient oa et ob les droites menées du centre de figure o du tétraèdre aux sommets a et b occupés par les groupes CHO et C^2H^5 .

Soit op la trace du plan de symétrie coupant le milieu de l'arête ab .

Fig. 20.



A supposer même que les distances D et D' soient rigoureusement égales, les masses en a et b étant elles-mêmes égales ($\text{CHO} = \text{C}^2\text{H}^3 = 29$), on voit qu'il suffirait d'un petit déplacement de a en a' pour que le centre de gravité de la molécule ne se trouve plus sur le plan op , et pour qu'il y ait, par conséquent, activité optique.

Admettre la possibilité de semblables déplacements revient à considérer comme déformable le tétraèdre régulier schématisé du carbone asymétrique. Or c'est précisément une des conclusions qui ressort d'une des dernières publications de M. Le Bel ⁽¹⁾ ainsi que de l'existence des corps en chaînes fermées, dont on ne peut concevoir les formules stéréochimiques qu'en supposant le tétraèdre déformable [M. Baeyer ⁽²⁾].

J'ai l'intention de scumettre à une étude plus approfondie les corps, tels que l'aldéhyde valérique, qui ne suivent pas la règle générale sous sa forme la plus simple en supposant les masses concentrées aux quatre sommets du tétraèdre schématisé.

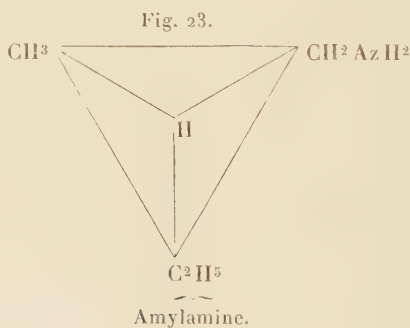
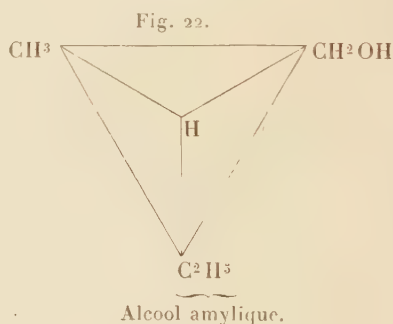
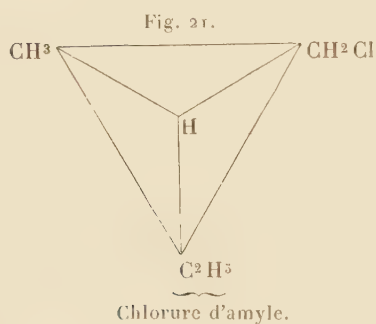
Je me borne pour le moment à faire remarquer que ces exceptions peuvent disparaître à la condition d'admettre :

(1) LE BEL, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. III, p. 788; 1890.

(2) BAEYER, *Chem. Ber.*, t. XVIII, p. 2278.

1° que les masses ne sont pas rigoureusement concentrées aux sommets du tétraèdre, mais à des distances données de ces sommets, distances dont on peut se faire une idée relative par la théorie des volumes moléculaires; 2° que le tétraèdre régulier schématisé peut être déformé par suite des attractions ou répulsions mutuelles que les divers groupes exercent les uns sur les autres.

2° et 3° *Alcool amylique actif et amylamine active*. — Ces deux composés peuvent être regardés comme dérivant du chlorure d'amyle actif (*fig. 21*) dont le groupe CH^2Cl aurait été remplacé successivement par $\text{CH}^2.\text{OH}$ et $\text{CH}^2.\text{AzH}^2$, de masses 31 et 30 (*fig. 22, 23*).



Ces deux masses sont encore supérieures à celle du groupe $\text{C}^2\text{H}^5 = 29$; par conséquent, si elles étaient réellement concentrées aux sommets du tétraèdre, l'alcool amy-

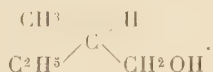
lique et l'amyamine devraient être dextrogyres comme le chlorure.

Les masses $\text{CH}^2.\text{OH} = 31$ et $\text{CH}^2.\text{AzH}^2 = 30$ sont très voisines de $\text{C}^2\text{H}^3 = 29$. On se trouve donc dans le cas où les deux causes perturbatrices de la loi simple peuvent apparaître, comme pour l'aldéhyde valérique. Et de fait, il suffit de surcharger un peu le groupe CH^2OH , pour que le pouvoir rotatoire redevienne franchement dextrogyre. Ainsi, si l'on remplace CH^2OH par les groupes de masses les plus rapprochées de 31, tels que



(oxyde de méthylamyle) et $\text{CH}^2.\text{SH} = 47$ (mercaptan amylique), les dérivés ainsi obtenus sont dextrogyres.

Déviation polarimétriques. — L'alcool amylique de M. Le Bel ⁽¹⁾ donnait une déviation de $\alpha_D = -4^\circ 38'$. C'est le produit le plus actif qui ait été obtenu répondant à la formule



M. Plimpton ⁽²⁾ a préparé un produit qui a donné $\alpha_D = -4^\circ$ et qui lui a servi à préparer l'amyamine $\alpha_D = -3^\circ 30'$ à $-3^\circ - 5'$.

MM. Erlenmeyer et Hell ⁽³⁾ ont obtenu l'aldéhyde valérique active donnant une déviation de $+4^\circ,2$ à $4^\circ,6$ pour 50°cm .

Je me suis demandé si l'aldéhyde valérique devait peut-être son pouvoir rotatoire dextrogyre à la présence de produits polymérisés formés lorsqu'on décompose et distille avec l'acide sulfurique la combinaison bisulfurique de cette aldéhyde, ou bien aussi à la présence de valérate

(1) LE BEL, *Bull. Soc. Chim.*, (3), t. III, p. 788.

(2) PLIMPTON, *Chem. Soc. Trans.*, t. XXXIX, p. 332.

(3) ERLENMEYER ET HELL, *Liebigs Ann.*, t. CLX, p. 157.

d'amyle (dextrogyre) qui se forme toujours en même temps. J'ai donc répété la préparation de l'aldéhyde valérique en opérant à peu près d'après les indications de Kolbe et Guthrie⁽¹⁾. Ce procédé consiste à oxyder l'alcool amylique par le mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique, en solution très étendue; à distiller par entraînement de vapeurs d'eau les produits de la réaction. On obtient ainsi un liquide insoluble dans l'eau dont on élimine l'acide valérianique par un traitement à la soude étendue. L'addition de bisulfite de sodium précipite l'aldéhyde sous forme de combinaison $C^5H^{10}O \cdot NaHSO^3$, qui a été lavée à l'alcool et à l'éther, puis agitée à plusieurs reprises avec ce dernier dissolvant pour en retirer complètement tout le valérate d'amyle mécaniquement retenu.

Au lieu de distiller la combinaison bisulfitique avec l'acide sulfurique étendu, opération qui pourrait provoquer un commencement de polymérisation, on l'a décomposée par l'acide étendu, à froid, en présence de divers dissolvants organiques en excès : benzène, chloroforme et éther.

En agitant soigneusement, l'aldéhyde passe dans le dissolvant au fur et à mesure qu'elle est mise en liberté; elle échappe ainsi, autant que faire se peut, à l'action polymérisante de l'acide. Les solutions organiques, examinées immédiatement au polarimètre, se sont toutes montrées dextrogyres. D'où je conclus que l'aldéhyde valérique est bien dextrogyre de sa nature.

II. — DÉRIVÉS AMYLIQUES SECONDAIRES.

M. Le Bel⁽²⁾ a obtenu un alcool amylique secondaire actif

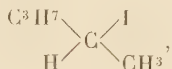


(¹) KOLBE et GUTHRIE, *Liebig's Ann.*, t. CIX, p. 296.

(²) LE BEL, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série, t. XXXIII, p. 106; 1880.

en soumettant à l'action de moisissures le produit inactif formé par hydrogénation du méthylebutyryle de M. Friedel. Le dérivé actif ainsi obtenu tournait de $-8^{\circ}7'$ pour 22^{cm} .

Une partie de ce produit a été transformée en iodure correspondant



lequel s'est trouvé dextrogyre, avec une déviation $\alpha_D = +1^{\circ}8'$.

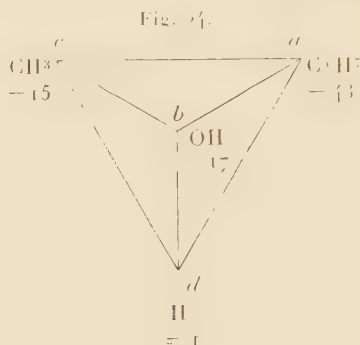
Une certaine quantité d'alcool actif ayant été mise à ma disposition par M. Le Bel, — auquel j'exprime ici toute ma reconnaissance, — j'ai cherché à le transformer en chlorure. En raison du petit volume de liquide dont je disposais, j'ai été obligé d'opérer en solution chloroformique, soit, pour une première expérience, 2^{gr} d'alcool dans 25^{cc} CHCl^3 . Après avoir fait réagir le pentachlorure de phosphore, on décante le liquide chloroformique, on le lave à l'eau additionnée de K^2CO^3 , on le sèche enfin sur du K^2CO^3 sec. Le liquide a donné une déviation de $-0^{\circ}22'$ pour 20^{cm} .

Au moyen d'un petit appareil Le Bel et Henninger à cinq boules, j'ai essayé d'isoler le chlorure d'amylo secondaire, mais sans succès. Les liquides distillés réunis ont été traités par l'acide sulfurique pour éliminer l'alcool non transformé se trouvant dans le mélange. Les diverses manipulations ayant réduit le volume de chloroforme de façon à le rendre insuffisant pour une observation polarimétrique, on a dû rajouter une nouvelle quantité de chloroforme, et le liquide ainsi obtenu donnait encore une déviation de $-0^{\circ}5'$ pour 20^{cm} . Cette expérience, répétée une seconde fois à peu près dans les mêmes conditions, a conduit à des résultats semblables.

De ces faits, que je donne avec des réserves formelles, puisque je n'ai pu isoler le chlorure pur, je crois ce-

pendant pouvoir conclure que ce composé est lévogyre.

Or, si l'on se reporte maintenant au schéma (*fig. 24*) qui représente l'alcool amylique secondaire, on voit que, lorsqu'on remplace le groupe $\text{OH} = 17$ par $\text{Cl} = 35,5$, le centre



de gravité de la molécule reste des mêmes côtés des plans ba , bc et bd . Par conséquent le chlorure d'amylique secondaire doit être de même signe que l'alcool, soit lévogyre.

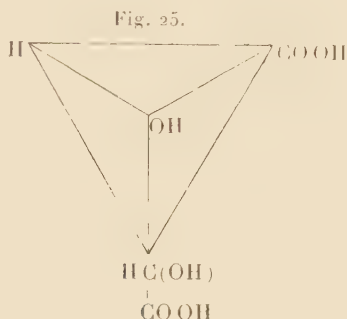
Mais, si l'on remplace $\text{OH} = 17$ par $\text{I} = 127$, le centre de gravité de la molécule reste des mêmes côtés des plans bc et bd , tandis qu'il passe du côté a au côté b du plan ba . Par conséquent l'iodure doit être dextrogyre.

Il y a donc là une confirmation très satisfaisante des deux premières lois du pouvoir rotatoire.

Cette confirmation est d'autant plus importante que les groupes substitués sont, à part l'hydroxyle OH , des éléments simples I et Cl , liés directement au carbone asymétrique. Dans ce cas on peut donc écarter l'objection que l'on pourrait tirer du fait que, dans les exemples mentionnés jusqu'à présent, on ne connaît pas la position exacte occupée par des groupes d'une nature aussi complexe que l'acétyle, le chloracétyle, le benzoyle, etc., etc.

III. — DÉRIVÉS DE L'ACIDE TARTRIQUE.

L'acide tartrique est caractérisé par deux atomes C asymétriques identiquement constitués. Il suffit donc d'en examiner un seul (*fig. 25*).



Pouvoir rotatoire de l'acide tartrique. — On ne connaît pas exactement le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique ordinaire connu et décrit partout sous le nom d'*acide droit*.

Quelques auteurs l'ont regardé comme lévogyre, en se fondant sur les observations suivantes de Biot⁽¹⁾ :

Le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique en solution aqueuse diminue à mesure que l'on considère des liqueurs plus concentrées, de telle sorte que, en désignant par e le poids d'eau contenu dans *une* partie de solution, on peut le représenter par la formule (Biot)

$$[\alpha]_t = 1,1799 + 14,315e.$$

Par extrapolation, cette formule conduit à $[\alpha]_j = 0$ pour $e = 0,0824$, soit pour une solution contenant 91,8

(1) BIOT, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XV, p. 108.

pour 100 d'acide tartrique. Enfin, pour $e = 0$, on trouve

$$[\alpha]_D = -1,2$$

comme pouvoir rotatoire de l'acide tartrique pur.

Ce résultat a paru confirmé par l'expérience lorsque Biot constata, en 1849, que l'acide tartrique, coulé en plaque, était lévogyre et donnait une déviation de -2° à la température de $+15^\circ$ pour une épaisseur de 7^{cm} .

Tels sont les deux faits sur lesquels plusieurs auteurs se sont basés pour regarder l'acide tartrique comme lévogyre. Ce mode d'argumentation me paraît cependant présenter de graves objections :

1° Le maximum de concentration des solutions étudiées par Biot correspondait à une teneur de 35,7 pour 100 d'acide. L'extrapolation que l'on est obligé de faire pour calculer le pouvoir rotatoire de l'acide pur (soit d'une solution à 100 pour 100) n'est pas de celles qu'on peut admettre aujourd'hui.

2° Lorsque l'on coule l'acide tartrique en plaque, il est possible, si ce n'est même très probable, qu'il se forme, tout au moins partiellement, des anhydrides internes dont la constitution n'a pas encore été élucidée, mais dont l'existence est rendue certaine par les travaux de Laurent et de Gerhardt, de M. Fremy et de M. Schiff⁽¹⁾. Rien ne prouve donc que le caractère lévogyre de ces plaques ne soit pas dû à la présence de ces anhydrides internes.

Dans ces conditions, les seules mesures qui donnent des indications précises sur le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique sont celles de M. Landolt⁽²⁾ et de M. Pribram⁽³⁾.

Si l'on ajoute à des solutions aqueuses d'acide tartrique

(1) Voir l'analyse de ces travaux : BEILSTEIN, *Handbuch der org. Chemie*, 2^e édition, t. I, p. 677.

(2) LANDOLT, *Chem. Ber.*, t. XIII, p. 2239; 1880.

(3) PRIBRAM, *Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien (Mathem.-naturw. Classe)*, t. XCVII, p. 160; 1888. — *Chem. Ber.*, t. XXII, p. 6.

des quantités croissantes d'acide sulfurique, le pouvoir rotatoire diminue (Landolt). Il est probable que ce résultat est dû à la décomposition des hydrates par l'acide sulfurique, décomposition qui tend à devenir d'autant plus complète que la quantité d'acide sulfurique ajoutée est plus considérable.

Je transcris ici les résultats de M. Landolt qui mettent ce fait en évidence :

1 mol. $C^4H^6O^6$	+ 50 mol. H^2O	+ 0 mol. H^2SO^4 .	$[\alpha]_D = +13,12$
1 »	+ 50 »	+ 2 »	$[\alpha]_D = +10,56$
1 »	+ 50 »	+ 4 »	$[\alpha]_D = + 8,27$
1 »	+ 50 »	+ 6 »	$[\alpha]_D = + 6,11$

Enfin, une solution contenant 6 parties $C^4H^6O^6$ + 69,8 parties H^2SO^4 + 24,21 parties H^2O a donné $[\alpha]_D = +2^0,35$.

L'addition d'acide acétique a conduit à des résultats analogues.

De son côté, M. Pribram a constaté que le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$ de l'acide tartrique dissous dans l'eau diminue à mesure que les solutions aqueuses deviennent de plus en plus riches en acétone, ou en alcools (méthylique, éthylique, propylique normal, isopropylique, allylique), ou en acides gras (formique, acétique, propionique, mono, di et trichloracétique).

Il résulte, d'autre part, des travaux des mêmes savants, que l'acide tartrique est dextrogyre ou lévogyre dans les dissolvants ci-après :

	Déviations.	
	0	dm
Alcool éthylique (P.).....	-0,38	» 2
*Alcool méthylique (L.).....	-0,47	» 2,2
*Acétone (L.).....	+0,51 à +0,26	2
C^2H^5 . OH + hydrocarbures arom. (P.).	-0,41 à -0,79	2
C^2H^5 . OH + alcools supérieurs ⁽¹⁾ (P.).	+0,23 à +0,26	2

(¹) Avec l'alcool-octylique, la déviation observée est $-0^0,07$; l'in-

	Déviations.		
	⁰	⁰	dm
C ² H ⁵ .OH + corps halogénés (P.)	—0,81 à	—0,36	2
C ² H ⁵ .OH + corps nitrés ⁽¹⁾ (P.)	+0,32 à	+0,31	2
Acétone + éther (L.)	—0,16		»
Acétone + chloroforme (L.)	—0,2		»

Les observations de M. Pribram se rapportent à des dissolutions contenant 5^{gr} de substance dans 100^{cc} de solution. Les deux mesures de M. Landolt, marquée du signe *, sont relatives à des solutions contenant de 15 à 21 pour 100 d'acide tartrique.

Ce sont, sans aucun doute, ces deux observations auxquelles il convient de donner le plus de poids, car on sait, par des recherches minutieuses de M. Landolt ⁽²⁾, que le pouvoir rotatoire des corps dissous s'écarte d'autant plus de la valeur mesurée sur la substance pure que les dissolutions employées sont plus étendues.

La conclusion à tirer de ces diverses observations est donc que l'acide tartrique a un pouvoir rotatoire très voisin de zéro, probablement dextrogyre.

Ce point étant admis, voyons comment vont se comporter les dérivés de l'acide tartrique.

Tartrates métalliques. — Si l'on considère un des deux carbones asymétriques identiques de l'acide tartrique (*fig.* 26), les masses des quatre groupes sont respectivement

$$1, \quad 17, \quad 45, \quad 75.$$

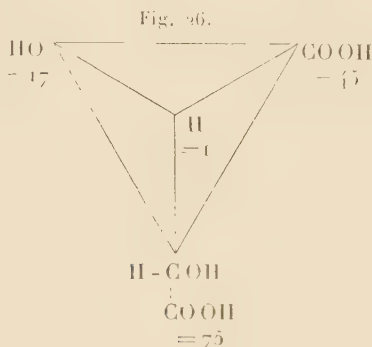
Lorsqu'on passe de l'acide tartrique à ses sels, cela

certitude du pointé peut atteindre $\pm 0,05$, de sorte que cette observation peut être laissée provisoirement de côté.

⁽¹⁾ Avec le nitrotoluène, on a observé la déviation $-0^{\circ},07$.

⁽²⁾ LANDOLT, *Liebig's Annalen*, t. CLXXXIX, p. 241; 1877. On se rappelle que ces expériences consistaient à mesurer le pouvoir rotatoire de la nicotine pure ou dissoute à divers degrés de concentration dans sept dissolvants organiques.

revient à remplacer les deux groupements $\text{CO}^2\text{H} = 45$ et $\text{C}^2\text{O}^3\text{H}^3 = 75$, de masses les plus fortes, par des groupements encore plus pesants.



Par conséquent, le centre de gravité de la molécule restant des mêmes côtés des plans de symétrie, les pouvoirs rotatoires des tartrates doivent être de même signe que celui de l'acide tartrique, et cela en vertu de la première loi.

De fait, les nombres publiés pour les pouvoirs rotatoires des tartrates métalliques assignent à tous ces sels un caractère dextrogyre. Je me borne à indiquer sommairement que M. Pasteur et M. Landolt ont déterminé les constantes polarimétriques de 18 tartrates divers ⁽¹⁾; que, plus récemment, M. J.-H. Long ⁽²⁾ a encore ajouté à ces observations huit déterminations relatives à des tartrates différents des 18 premiers; que, d'après cet ensemble de recherches, ces 26 tartrates sont tous dextrogyres et ont tous donné au polarimètre des déviations supérieures à celles observées avec des dissolutions de même teneur en

(¹) Ces mesures sont consignées à l'article : *Acide tartrique* (*Dictionnaire de Wurtz*).

(²) J.-H. LONG, *Amer. Journ. of Sc.*, 3^e série, t. XXXVIII, p. 264. — *Chem. Soc. Abstracts*, t. LVIII, p. 313.

acide tartrique; qu'enfin, et d'une manière générale, toutes les bases élèvent le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique, fait sur lequel M. Pribram ⁽¹⁾ a encore récemment insisté, en montrant que cette action appartient aussi aux bases organiques.

Les 26 sels solubles de l'acide tartrique fournissent donc une première vérification de la première loi du pouvoir rotatoire.

Il ne faut cependant pas attacher une trop grande importance à cette confirmation expérimentale.

En effet, soit que l'on se place au point de vue des idées admises actuellement par tout le monde, sur la dissociation des sels dissous dans l'eau, soit que l'on admette les idées nouvelles de M. Arrhenius sur la constitution des solutions salines, il est évident qu'on n'a pas affaire à un corps unique. En dissolvant un tartrate dans l'eau, on obtient un véritable système de corps formé, au minimum, des éléments suivants : eau, tartrate, acide tartrique libre, base libre et hydrates plus ou moins stables de ces trois derniers composés. Il est vraisemblable d'admettre que les hydrates des tartrates doivent avoir une constitution très voisine des hydrates de l'acide tartrique. Par conséquent, tout ce que l'on peut dire du pouvoir rotatoire d'un semblable système de corps, si la première loi du pouvoir rotatoire est juste, c'est qu'il doit être supérieur à celui de l'acide tartrique à concentration égale. Or c'est là le fait fondamental qui se dégage de l'expérience; c'est le seul sur lequel on puisse insister.

Éthers tartriques. — Les éthers tartriques vont, au contraire, nous fournir une vérification d'une très grande netteté. Ces composés sont pour la plupart liquides; ils distillent sans décomposition, tout au moins dans le vide, et conservent, après cette opération, leurs propriétés op-

(¹) PRIBRAM, *loc. cit.*

tiques. En un mot, ce sont de véritables *individus chimiques dissymétriques*, suivant l'expression de M. Pasteur. Leur pouvoir rotatoire a donc été mesuré directement, sans le secours d'aucun dissolvant. Voici les nombres publiés par M. A. Pictet ⁽¹⁾ :

	$[\alpha]_D^{20}$.
Acide tartrique ⁽²⁾	— ?
Éther méthylique	+ 2,14
» éthylique	+ 7,66
» propylique	+ 12,44
» isopropylique	+ 14,89
» isobutylique ⁽³⁾	(+ 19,87)

On voit que, lorsqu'on remplace successivement les H des groupes COOH de l'acide tartrique par les radicaux CH³, C²H⁵, C³H⁷, C⁴H⁹ de masses croissantes, le centre de gravité de la molécule doit rester des mêmes côtés des plans de symétrie. Par conséquent, le pouvoir rotatoire doit rester de même signe (première loi). On peut, en outre, démontrer que le pouvoir rotatoire doit augmenter. L'expérience vérifie de la façon la plus heureuse toutes ces prévisions.

Acide dibenzoyletartrique et dérivés. — Voyons maintenant ce qui doit arriver si l'on remplace dans l'acide tartrique les deux H alcooliques par le radical benzoyle (*fig.* 27 et 28.)

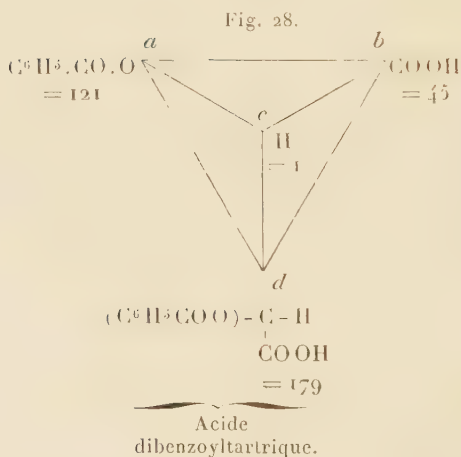
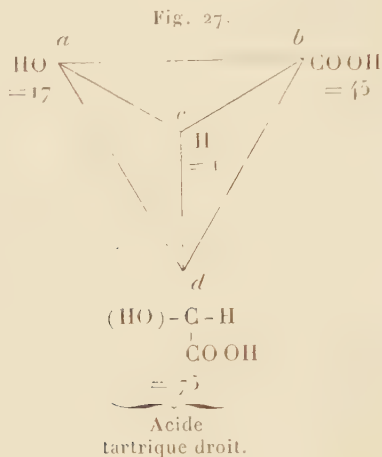
(¹) A. PICTET, *Archives des Sc. phys. et nat.*, 3^e série, t. VII, p. 82; Genève, 1881. — *Jahresberichte der Chemie*, 1882, p. 854.

C'est aussi de ce Mémoire que sont tirées toutes les observations polarimétriques relatives aux acides dibenzoyletartrique et diacétyletartrique.

(²) J'ai placé en tête du Tableau l'acide tartrique, regardé comme dextrogyre. Si ce dernier point laissait quelques doutes, il suffirait de rattacher les dérivés de l'acide tartrique, non pas à l'acide libre, mais à son éther méthylique.

(³) Le pouvoir rotatoire de cet éther, solide à la température ordinaire, a été déterminé à 100°. Toutes les autres observations de M. Pictet ont été effectuées à 20°.

Relativement aux plans de symétrie ac , cb , ad , cd et db (*), il est évident que le centre de gravité de la molécule restera des mêmes côtés de ces plans.



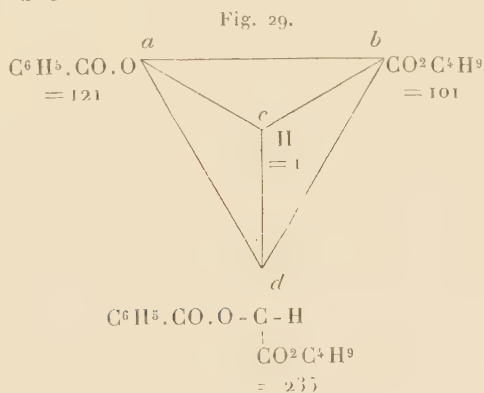
En effet, les masses maxima se trouvent, dans la *fig.* 28, des mêmes côtés de ces plans que dans la *fig.* 27.

(*) On rappelle que chaque plan de symétrie est désigné par l'arête, qu'il divise en deux parties égales.

Mais, relativement au plan ab , la masse maximum ($\text{COOH} = 45$) se trouve du côté b de ce plan dans la *fig.* 27, tandis que, dans la *fig.* 28, la masse maximum ($\text{C}^6\text{H}_5.\text{CO.O} = 121$) est située du côté a du même plan ab . Le centre de gravité de la molécule d'acide dibenzoyl-tartrique ne sera donc pas du même côté du plan ab que le centre de gravité de la molécule d'acide tartrique. De là résulte, en vertu de la deuxième loi, que l'acide dibenzoyl-tartrique, dérivé de l'acide tartrique droit, doit être lévogyre. C'est, en effet, le cas :

	$ x _n$.
Acide dibenzoyletartrique.....	-117,68

Remplaçons maintenant les atomes H des COOH par des radicaux CH^3 , C^2H^5 , C^3H^7 , C^4H^9 , ce qui revient à considérer les éthers neutres de l'acide dibenzoylutartrique. On substitue ainsi au groupe $\text{COOH} = 45$ des groupes de masses croissantes $\text{CO}^2\text{CH}^3 = 59$, $\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 = 73$, $\text{CO}^2\text{C}^3\text{H}^7 = 87$, $\text{CO}^2\text{C}^4\text{H}^9 = 101$, de telle sorte que l'éther isobutylique, par exemple, sera figuré par le schéma suivant (*fig. 29*) :

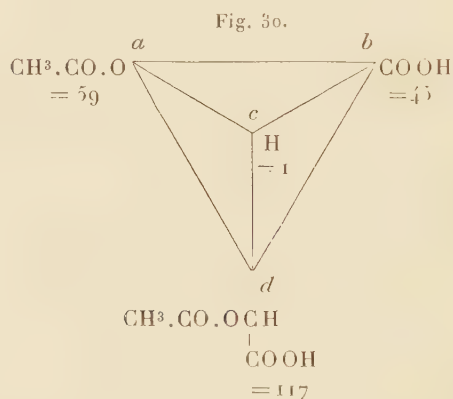


On voit que le centre de gravité de la molécule restera du même côté du plan de symétrie ab , soit chez l'acide

dibenzoyletartrique (*fig. 28*), soit chez son éther butylique (*fig. 29*); cependant, chez ce dernier, les masses en *a* et *b* étant dans le rapport de 121 à 101, seront plus près de se compenser que chez l'acide, les masses en *a* et *b* étant alors dans le rapport de 121 à 45. Par conséquent, les éthers de l'acide dibenzoyletartrique resteront lévogyres comme celui-ci, mais seront de moins en moins lévogyres. En réalité, il en est bien ainsi :

	[α] _D .
Dibenzoyletartrate de méthyle...	—88,78
» d'éthyle....	—60,02
» d'isobutyle...	—41,95

Acide diacétyletartrique. — L'acide diacétyletartrique (*fig. 30*) est absolument semblable, par sa constitution, à l'acide dibenzoyletartrique (*fig. 28*).



La seule différence réside dans le fait que le groupement acétyle est de masse inférieure au groupement benzoyle. Par conséquent, l'acide diacétyletartrique sera lévogyre comme l'acide dibenzoyletartrique, mais moins lévogyre que ce dernier. De fait, on a

	[α] _D .
Acide diacétyletartrique.....	—23,14

Si l'on considère ensuite les éthers de l'acide diacétyletartrique, on voit que les radicaux CH^3 , C^2H^5 , C^3H^7 , C^4H^9 , dont on charge les carboxyles, vont faire repasser le centre de gravité de la molécule du côté *b* du plan *ab*. Par conséquent, ces éthers doivent être dextrogyres. On a, en effet :

	$[\alpha]_D$.
Diacétyletartrate de méthyle. . . .	— 14,29
» d'éthyle.	+ 1,02
» de propyle. . . .	+ 6,52
» d'isobutyle. . . .	+ 10,29

Si les masses des groupes étaient rigoureusement concentrées aux quatre sommets du tétraèdre schématique, le diacétyletartrate de méthyle devrait être inactif, car on a, au point de vue des masses,

$$\begin{aligned} - \text{CO.O.CH}^3 &= 59, \\ - \text{O.CO.CH}^3 &= 59. \end{aligned}$$

En d'autres termes, le centre de gravité de la molécule devrait se trouver sur le plan *ab*.

Si cet éther est cependant lévogyre, c'est que les masses de ces deux groupements ne sont pas distribuées de la même manière, à partir du carbone asymétrique.

Dans le groupe $-\text{CO.O.CH}^3$, la masse la plus forte ($\text{CO} = 28$) est la plus rapprochée du carbone asymétrique; tandis que, dans le groupe $-\text{O.CO.CH}^3$, la masse la plus rapprochée est $\text{O} = 16$, la masse $\text{CO} = 28$ étant à une distance plus grande du carbone asymétrique.

Les choses doivent donc se passer comme si le groupe $-\text{O.CO.CH}^3$ était plus lourd que le groupe $-\text{CO.O.CH}^3$: en d'autres termes, l'éther méthylique de l'acide diacétyletartrique doit être lévogyre. L'expérience confirme cette prévision.

Je ne quitterai pas ce sujet des dérivés de l'acide tartrique sans faire encore une simple remarque relative aux formes cristallines de quelques-uns d'entre eux.

* On sait, en effet, d'après les belles recherches de M. Pasteur, que tous les corps actifs en solution ou à l'état liquide donnent des cristaux qui présentent l'hémiédrie non superposable.

Si l'on compare, sur les prismes, des formes primitives des tartrates, orientés de la même manière, la disposition des faces hémiédriques, on trouve que cette disposition est la même; ou, si l'on veut, ces tartrates sont hémiédriques et ils le sont tous dans le même sens.

Si l'on compare de même les tartrates dérivés de l'acide tartrique gauche, on les trouve également hémiédres, avec cette différence que les faces hémiédriques sont orientées en sens inverse des précédentes. Les tartrates droits sont donc hémiédres droits, tandis que les tartrates gauches sont hémiédres gauches.

Or, si l'on examine enfin la forme cristalline du diacétyltartrate de méthyle, le seul des dérivés lévogyres de l'acide tartrique droit sur lequel l'hémiédrie ait été bien nettement constatée (¹), on remarque que les faces hémiédriques sont orientées dans le même sens que sur les cristaux des tartrates gauches.

On voit donc que, si l'on modifie la molécule de l'acide tartrique droit de telle façon que le centre de gravité passe d'un côté à l'autre des plans primitifs de symétrie, non seulement le pouvoir rotatoire change de signe, mais la forme cristalline est modifiée en ce sens que les facettes hémiédres droites se transforment en facettes hémiédres gauches. En rapprochant ce fait du caractère généralement dextrogyre des quartz plagiédres droits et du caractère lévogyre des plagiédres gauches, on serait tenté de l'ériger en loi

(¹) C. SORET, *Arch. des Sc. phys. et nat.* Genève; 1881.

mieux faire en me bornant, pour le moment, en me réservant d'entreprendre : vérifications expérimentales sur cette

§ L'ACIDE MALIQUE ET DE L'ASPARAGINE.

On connaît deux acides maliques actifs : l'acide lévogyre, connu sous le nom d'*acide malique actif*, retiré des fruits du sorbier; l'acide dextrogyre obtenu par M. Bremer ⁽¹⁾ en réduisant l'acide tartrique droit par l'acide iodhydrique. De là résulte que l'acide lévogyre peut être considéré comme dérivant de l'acide tartrique gauche. C'est du seul acide lévogyre que je m'occuperai ici.

L'acide malique est-il d'abord bien lévogyre? Telle est la question que l'on peut et doit se poser. On le considère, en effet, comme lévogyre parce que les solutions de concentration moyenne présentent ce caractère.

On sait cependant, depuis les recherches de M. Schneider ⁽²⁾, que cet acide est lévogyre ou dextrogyre suivant le degré de concentration de la solution aqueuse.

En solution étendue (8,4 pour 100), on a trouvé $[\alpha]_D = -2,30$.

En solution concentrée (70 pour 100), on a trouvé $[\alpha]_D = +3,34$.

Entre ces deux limites, le pouvoir rotatoire peut être représenté par une fonction linéaire de la concentration de la solution.

J'ai donc cherché un liquide organique dans lequel le pouvoir rotatoire de l'acide malique fût à peu près indépendant de la concentration. L'acétone desséchée paraît remplir ces conditions.

(1) BREMER, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série, t. XXV, p. 6.

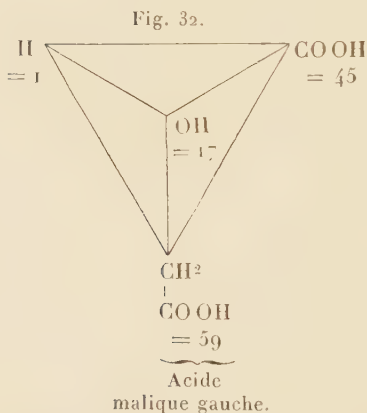
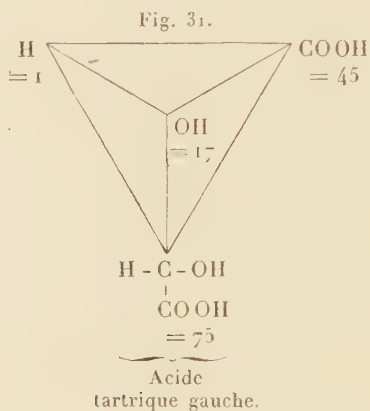
(2) SCHNEIDER, *Liebig's Annalen*, t. CCVII, p. 257.

Une solution contenant 3^{sr},73 d'acide malique pour 100^{cc} a donné $[\alpha]_D = -5,7$.

Une solution contenant 11^{sr},45 d'acide malique pour 100^{cc} a donné $[\alpha]_D = -5,8$.

L'acide malique est donc bien lévogyre de sa nature.

Si on le considère comme dérivé de l'acide tartrique gauche (Bremer), dont les deux carbones asymétriques sont lévogyres, il est évident qu'il doit être de même signe :

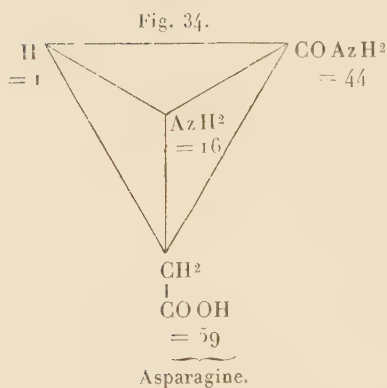
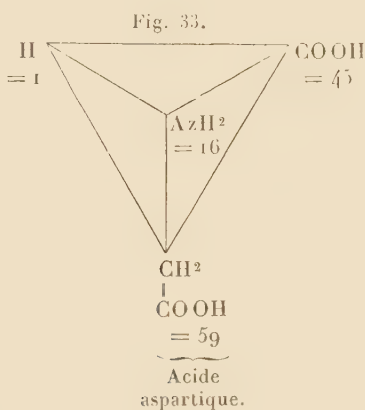


Les groupes substituants, rangés par masses croissantes,

sont, en effet, semblablement placés sur les deux tétraèdres schématiques; par conséquent, le centre de gravité se trouve dans les deux figures, des mêmes côtés des plans de symétrie.

L'acide aspartique peut être considéré comme de l'acide malique dont le groupe OH alcoolique aurait été remplacé par le groupe amidogène AzH^2 .

Étant donnée la formule ci-dessus de l'acide malique, l'acide aspartique sera figuré par le schéma suivant (*fig. 33*):



Le centre de gravité de la molécule d'acide aspartique

se trouve des mêmes côtés des plans de symétrie que le centre de gravité de la molécule d'acide malique. Par conséquent l'acide aspartique, dérivé de l'acide malique gauche, doit être lévogyre.

De fait, il en est bien ainsi, car Piria a pu transformer l'acide aspartique gauche en acide malique gauche par la réaction de l'acide nitreux ⁽¹⁾, et, plus récemment, M. Piutti ⁽²⁾ a opéré la transformation de l'asparagine droite en acide malique droit.

Les pouvoirs rotatoires de l'acide aspartique et de l'asparagine ont été déterminés en solution aqueuse ⁽³⁾; les deux substances sont relativement peu solubles à basse température, ce qui semble exclure la formation d'hydrates complexes.

Les nombres indiqués par M. Becker ⁽⁴⁾ sont :

Acide aspartique.....	$[\alpha]_D = -3,9 \text{ à } -4,7$
Asparagine.....	$[\alpha]_D = -8,4 \text{ à } -5,3$

La présence d'un groupe amidogène (AzH^2) atténue considérablement la nature acide de l'asparagine et de l'acide aspartique. Il est donc probable que les sels formés avec les bases minérales sont en partie décomposés par l'eau. Du reste, s'ils étaient stables, ils ne pourraient être que lévogyres, comme les substances dont ils dérivent, le remplacement des H des COOH ayant seulement pour effet de surcharger les groupes les plus lourds. Quoi qu'il en soit, dissociés ou non, les sels minéraux de l'asparagine et de l'acide aspartique ne peuvent être que lévogyres. L'expérience répond à ces prévisions, ces deux substances conservant un

⁽¹⁾ PIRIA, *Liebig's Annalen*, t. LXVIII, p. 348.

⁽²⁾ PIUTTI, *Chem. Ber.*, t. XIX, p. 1693.

⁽³⁾ Je n'ai trouvé aucun bon dissolvant organique dans lequel ces deux corps fussent assez solubles pour que l'on pût déterminer leurs pouvoirs rotatoires.

⁽⁴⁾ BECKER, *Chem. Ber.*, t. XIV, p. 1631.

pouvoir rotatoire à gauche en solution alcaline (NaOH ou AzH^3) (Pasteur, Becker).

Si l'on considère, d'autre part, les combinaisons formées par l'asparagine et l'acide aspartique avec les acides, il est évident que les groupements acides doivent se fixer sur l'amidogène AzH^2 . Dans le cas de la combinaison chlorhydrique, par exemple, cette addition aura pour effet de substituer à l'amidogène de masse 16, le groupe AzH^2, HCl de masse 52, 5. Cette dernière l'emportant sur la masse 45 du groupe COOH (ou 44 de COAzH^2), le centre de gravité qui se trouvait précédemment plus rapproché du carboxyle va passer du côté de l'amidogène. Par conséquent, en vertu de la deuxième loi, le pouvoir rotatoire doit changer de signe. Et, en effet, l'acide aspartique et l'asparagine deviennent dextrogyres en solution acide, le caractère dextrogyre étant d'autant plus accentué que l'acide se trouve en plus grand excès dans la liqueur (Bremer). Ce dernier point démontre, en outre, que les sels formés avec les acides sont en partie décomposés par l'eau; le fait est surtout frappant avec l'acide acétique, qui n'imprime au pouvoir rotatoire un caractère dextrogyre que lorsqu'on a ajouté au moins 5 molécules $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$ pour 1 molécule d'acide aspartique (Becker) (1).

Voici, enfin, une transformation intéressante: lorsqu'on traite l'asparagine par le cyanate de potassium, on parvient à remplacer un H du groupe AzH^2 par le groupement COAzH^2 [Piutti (2)].

Si ces masses étaient rigoureusement concentrées au som-

(1) J'ai examiné un assez grand nombre de sels formés par l'asparagine avec les acides; tous se sont montrés dextrogyres en solution aqueuse, même ceux obtenus avec les acides de poids moléculaires élevés. Ce dernier fait semble appuyer l'hypothèse du calage de la molécule, à moins qu'il ne puisse être interprété par l'hypothèse de la dissociation en ions. De nouvelles expériences permettront peut-être d'élucider ce point.

(2) PIUTTI, *loc. cit.*

met du tétraèdre schématique, l'uramidosuccinamide devrait être inactive, puisque deux des quatre groupes pèsent 59. Il serait difficile d'apprécier ici lequel de ces deux groupes agit sur le plus grand bras de levier, sans faire certaines

Fig. 35.

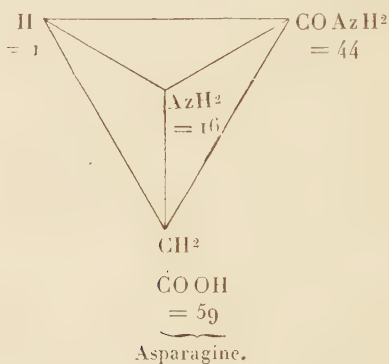
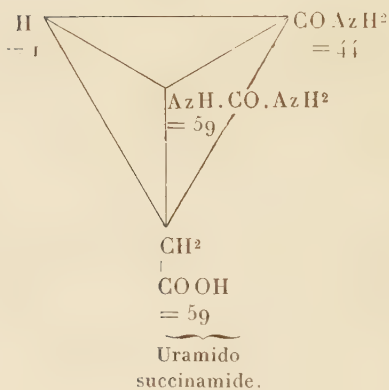


Fig. 36.



hypothèses auxiliaires dont je préfère me rendre indépendant pour le moment. Je me borne donc à constater que ce composé est dextrogyre et à faire remarquer le déplacement du centre de gravité relativement au plan coupant l'arête $\text{Az H}^2 - \text{CO Az H}^2$.

Pouvoir rotatoire des malates. — Les propriétés optiques des sels minéraux de l'acide malique ont été étudiées par M. Schneider (1). Il a trouvé que le pouvoir rotatoire dépendait, dans une forte mesure, de la concentration, avec des différences variant facilement du simple au double, suivant que les solutions sont concentrées ou étendues. Enfin, sur huit sels examinés, trois se sont trouvés dextrogyres en solution concentrée, lévogyres en liquides étendus, tandis que tous les autres sont constamment dextrogyres.

Les formules compliquées, par lesquelles M. Schneider a représenté le pouvoir rotatoire des malates, sont de la forme

$$[\alpha]_D = A + Bc + Cc^2,$$

et semblent établir que les solutions des malates sont le siège d'équilibres chimiques complexes. Les recherches récentes de M. Gernez mettent du reste nettement ce fait en évidence.

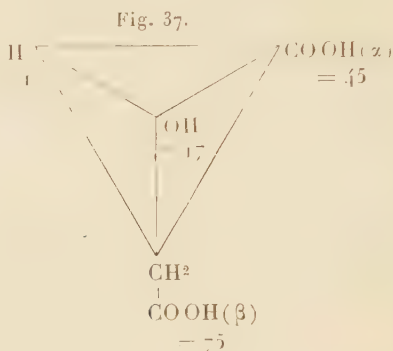
Si l'on admet une décomposition partielle des malates en base et en acide libre, et si l'on se rappelle que le pouvoir rotatoire de ce dernier varie de $+3,3$ à $-2,3$ suivant la concentration, on voit qu'il y a déjà là des causes perturbatrices évidentes.

Dans le cas où il se formerait des malates acides $C^1H^5O^5M$, nous ne savons pas lequel des H acides est remplacé par le métal. La substitution de H α donne lieu à des dérivés dont l'activité optique est en sens inverse de celle des composés obtenus par remplacement de H β (*fig.* 37).

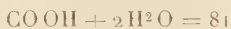
C'est ainsi qu'un atome $K = 39$, entrant dans le $COOH\alpha$, peut faire changer le signe du pouvoir rotatoire, le groupe $COOK = 84$ l'emportant alors sur $CH^2.COII = 75$.

(1) SCHNEIDER, *loc. cit.*

D'autre part, s'il se forme des hydrates par voie d'addition, il faut bien que cette eau se fixe quelque part sur la molécule d'acide malique; vraisemblablement, elle doit



s'ajouter aux groupes déjà oxygénés. Or on voit qu'il suffit de l'addition de $2^{\text{mol}} \text{H}_2\text{O}$ (masse = 36), soit sur l'hydroxyle, soit sur le carboxyle α , pour que les masses des groupes ainsi obtenus



puissent, dans l'un et l'autre cas, amener un changement de signe du pouvoir rotatoire.

Tant qu'on n'aura pas déterminé dans quelles proportions les malates sont dissociés par l'eau, quelle constitution il faut attribuer aux malates acides ainsi qu'aux hydrates qui se forment certainement ⁽¹⁾, soit avec l'acide

(1) Indépendamment des faits généralement invoqués pour établir la formation des hydrates, j'ai observé par exemple que l'addition d'une très petite quantité d'eau dans une dissolution acétonique d'acide malique suffit pour réduire d'environ 50 pour 100 le pouvoir rotatoire de l'acide malique. Ce fait me paraît bien prouver que l'eau se fixe réellement sur la molécule d'acide malique.

malique, soit avec ses sels, je crois que les constantes polarimétriques des malates ne sont d'aucune valeur, ni pour ni contre les théories que j'ai exposées. Du reste, le problème qu'il s'agirait de résoudre pour tirer ces questions au clair, ne me paraît pas de nature à pouvoir être abordé facilement par les méthodes expérimentales actuelles; je serais plutôt porté à croire, au contraire, que l'application des lois du pouvoir rotatoire, une fois bien établies, pourraient contribuer à l'élucider.

A défaut de données précises sur le signe optique des malates minéraux en solution dans l'eau, j'ai cependant constaté que des solutions d'acide malique dans l'acétone sèche, additionnées soit d'aniline, soit de diisobutylamine, étaient très nettement lévogyres; les malates de ces deux bases suivent donc les lois du pouvoir rotatoire.

J'aurai, je l'espère, d'autres données à ajouter sur les dérivés de l'acide malique lorsque j'aurai terminé des recherches commencées dans un but différent.

Équilibres chimiques. — Les difficultés soulevées par la question des malates en solution aqueuse m'amènent tout naturellement à montrer comment les considérations empruntées à la dissymétrie moléculaire peuvent servir à interpréter certains cas d'équilibres chimiques. On me permettra d'entrer ici dans quelques détails relatifs à une expérience de M. Pribram ⁽¹⁾. Ce savant a mesuré les déviations polarimétriques données par une même quantité d'acide tartrique dissous dans 100^{cc} d'un dissolvant constitué d'abord par de l'eau pure, puis par des mélanges d'eau et de pyridine, enfin de pyridine. Je transcris ici ses résultats.

(1) PRIBRAM, *Chem. Ber.*, t. XXII, p. 9.

1 ^{gr} ,946 acide tartrique contenu dans		Dans 100 ^{cc} de solution		Dérivation	
		acide tartrique.	pyridine.	polarimétrique pour 0 ^m , 2.	[α] _D .
40 ^{cc} eau + 0 ^{cc} pyridine		4,8662	0	+1,40	14,41
30 » + 10 »		4,8662	25	+4,47	45,89
20 » + 20 »		4,8662	50	+4,76	48,95
18 » + 22 »		4,8662	55	+4,82	49,48
16 » + 24 »		4,8662	60	+4,71	48,36
10 » + 30 »		4,8662	75	+4,07	41,78
0 » + 40 »		4,8662	100	+1,85	18,96

Les pouvoirs rotatoires [α]_D sont calculés sur la quantité d'acide tartrique, qui, rappelons-le bien, reste la même pour 100^{cc} de solution.

Nous avons vu, d'autre part, que le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique dans tous les dissolvants organiques, est très voisin de zéro, probablement dextrogyre. Le pouvoir rotatoire [α]_D = +14,41 est donc celui d'un hydrate (1), ou peut-être d'un polymère, ainsi que le prétend M. Aignan (2).

Que l'on vienne à ajouter de la pyridine à cette solution d'acide tartrique hydraté, il se formera du tartrate de pyridine dont une partie, stable, augmentera en présence d'un excès de pyridine. La pyridine venant également à se fixer sur les carboxyles, la déviation polarimétrique ira donc en croissant au fur et à mesure que l'on ajoutera de la pyridine.

En réalité, cette déviation passe par un maximum pour décroître ensuite graduellement, même à la suite de nouvelles additions de pyridine; enfin, brusquement, elle passe de +4,07 à +1,85 au moment où le dissolvant n'est plus formé que par la pyridine. Si la solution ne contenait

(1) Au point de vue de la notion de valence, c'est évidemment par des valences supplémentaires de l'oxygène que s'opère ce mécanisme d'addition.

(2) AIGNAN, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 951; 1891.

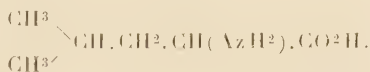
que du tartrate de pyridine, la déviation devrait au contraire se rapprocher d'une limite correspondant à la stabilité complète de tartrate de pyridine en présence d'un excès de cette base. S'il n'en est pas ainsi, c'est que le tartrate formé au début en liqueur aqueuse est vraisemblablement un tartrate hydraté, lequel doit perdre son eau à mesure que les liqueurs deviennent plus riches en pyridine, et la preuve qu'il doit en être ainsi, c'est que la déviation polarimétrique du tartrate de pyridine en solution de pyridine (+ 1,85) est inférieure à celle observée en milieu aqueux (+ 4,47).

En résumé, ces faits s'expliquent en admettant que l'eau forme avec l'acide tartrique un hydrate qui fixe ensuite de la pyridine; la quantité de tartrate de pyridine stable augmente avec un excès de pyridine jusqu'à un certain point caractérisé par le maximum + 4,82. A partir de là, le tartrate hydraté de pyridine perd de l'eau, ce qui entraîne une diminution régulière de la déviation polarimétrique. Enfin, dans la pyridine pure, la déviation est celle d'un tartrate de pyridine anhydre.

Ces considérations n'ont pas la prétention de résoudre définitivement le problème. Si elles m'ont paru mériter d'être données, c'est que, dans certains cas, une argumentation de ce genre peut servir à résoudre un problème d'équilibre chimique ou tout au moins à limiter le nombre des solutions.

V. — DÉRIVÉS DE LA LEUCINE.

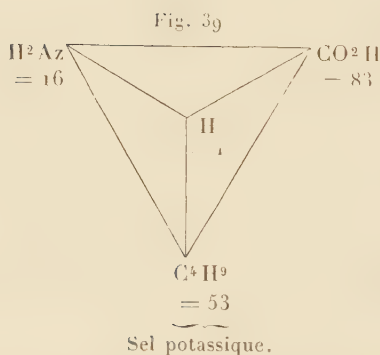
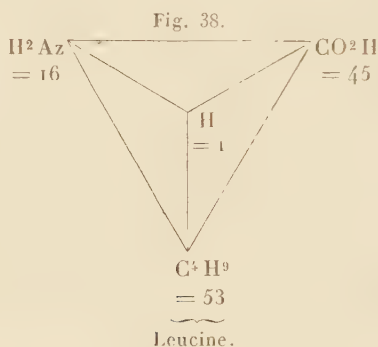
La leucine retirée de l'organisme animal représente un acide caproïque α -amidé (¹)



(¹) SCHULZE et LUKIERNICK, *Chem. Ber.*, t. XXIV, p. 669; 1891.

Cette substance est lévogyre; MM. Schulze et Bosshard ont isolé l'isomère dextrogyre. Nous ne nous occuperons que de la leucine lévogyre dont les propriétés sont identiques à celles de la leucine dextrogyre, au signe près du pouvoir rotatoire.

L'expérience démontre que la leucine, lévogyre en solution aqueuse, devient dextrogyre par addition d'une base ou d'acide chlorhydrique [MM. Lewkowitsch ⁽¹⁾, Schulze et Bosshard ⁽²⁾, Mauthner ⁽³⁾].



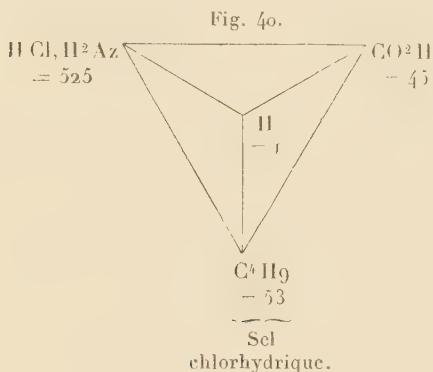
⁽¹⁾ LEWKOWITSCH, *Chem. Ber.*, t. XVII, p. 1439.

⁽²⁾ SCHULZE et BOSSHARD, *Chem. Ber.*, t. XVIII, p. 388.

⁽³⁾ MAUTHNER, *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiolog. Chemie*, t. VII, p. 223.

Lorsqu'on passe de la leucine (*fig.* 38) à son sel potassique par exemple (*fig.* 39), cela revient à changer la masse $\text{CO}^2\text{H} = 45$ en $\text{CO}^2\text{K} = 83$. Relativement au plan de symétrie coupant l'arête $\text{CO}^2\text{H} - \text{C}^4\text{H}^9$ (*fig.* 38), le centre de gravité de la molécule qui était, dans la *fig.* 38, du côté du sommet C^4H^9 , passe, dans la *fig.* 39, du côté du sommet CO^2K . Donc, en vertu de la deuxième loi du pouvoir rotatoire, le sel potassique doit être dextrogyre si la leucine est lévogyre. L'expérience confirme cette prévision.

Considérons maintenant le sel chlorhydrique (*fig.* 40).

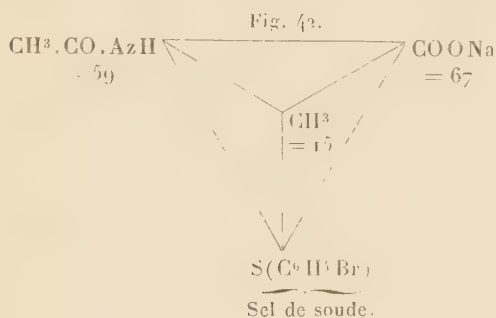


Relativement au plan $\text{AzH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ (*fig.* 38) le centre de gravité de la molécule se trouvait du côté du CO^2H dont la masse 45 l'emporte sur celle de $\text{AzH}^2 = 16$. Dans la *fig.* 40, représentant le sel chlorhydrique, c'est l'inverse qui a lieu : le centre de gravité passe du côté du groupe $\text{AzH}^2. \text{HCl} = 52,5$ de masse supérieure au groupe $\text{CO}^2\text{H} = 45$.

Le sel chlorhydrique de la leucine lévogyre doit donc être dextrogyre. Il en est bien ainsi.

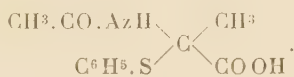
Ces nouvelles confirmations me paraissent particulièrement intéressantes, en ce sens que le sel potassique et le sel chlorhydrique de la leucine lévogyre, tous deux dextrogyres, se comportent autrement que les sels analogues de G.

$\text{CH}^3.\text{CO}.\text{AzH} = 59$ dont la masse est supérieure à celle du groupe $\text{COOH} = 45$. Dans la *fig.* 42, concernant le

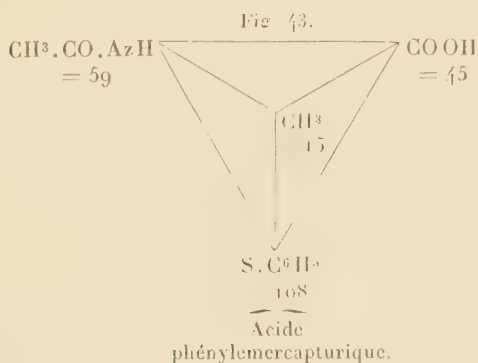


sel de soude, le centre de gravité passe de l'autre côté du même plan, la masse $\text{COONa} = 67$ étant plus grande que 59. D'après la seconde loi du pouvoir rotatoire, le sel de soude sera donc dextrogyre si l'acide est lévogyre. Nous l'avons dit, il en est réellement ainsi.

En réduisant l'acide bromé ci-dessus par l'hydrogène naissant, M. Baumann a obtenu l'acide phénylmercapturique (*fig.* 43)



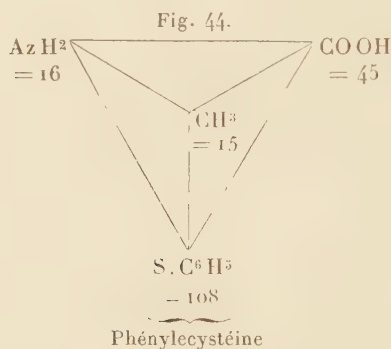
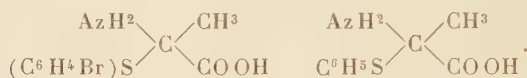
Le remplacement du brome par l'hydrogène transforme le groupement $\text{S.C}^6\text{H}^5\text{Br} = 188$ en $\text{S.C}^6\text{H}^5 = 108$.



L'inspection des *fig.* 41 et 43 montre que, dans les deux schémas, les centres de gravité doivent être des mêmes côtés des plans de symétrie. Par conséquent, d'après la première loi du pouvoir rotatoire, l'acide phénylmercapturique doit être lévogyre comme son dérivé bromé. Les expériences de M. Baumann confirment cette prévision.

Un raisonnement analogue à celui que nous avons fait pour le sel de soude de l'acide bromé démontrerait que le phénylmercapturate de sodium doit être dextrogyre. En réalité, il en est bien ainsi (Baumann).

Ces deux acides, bromé et non bromé, bouillis avec l'acide sulfurique étendu, se transforment enfin en bromophénylcystéine et en phénylcystéine (*fig.* 44) :



Relativement au plan $\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{AzH} - \text{COOH}$ le centre de gravité de la molécule se trouve du côté $\text{CH}^3 \cdot \text{CO} \cdot \text{AzH}$ dans la *fig.* 43, et du côté COOH dans la *fig.* 44. Par conséquent, la phénylcystéine, dérivée de l'acide phénylmercapturique lévogyre, devrait être dextrogyre.

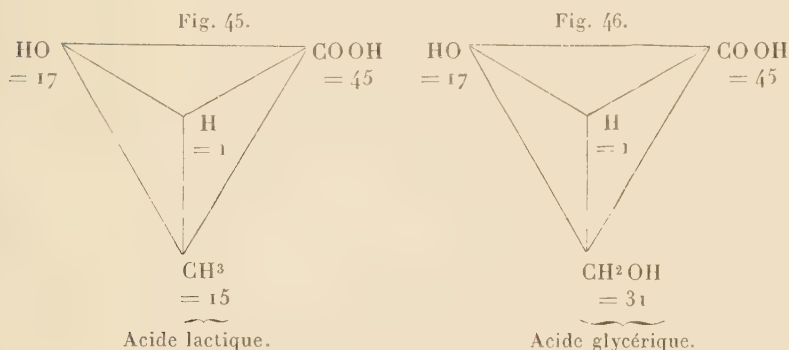
D'après les données de M. Baumann, cette substance est cependant dextrogyre. Nous voilà en présence d'une exception se produisant, comme toutes les précédentes, lorsque

deux groupes représentent des masses très voisines. En effet, $AzH^2 = 14$ et $CH^3 = 15$.

La bromophénylcystéine se comporte de même.

VII. — DÉRIVÉS LACTIQUES.

La formule de l'acide lactique étant donnée par la *fig. 45*, on voit que ses sels doivent faire tourner le plan de polarisation du même côté que l'acide.



Or, soit pour l'acide droit, soit pour l'acide gauche, il résulte des travaux de M. Wislicenus ⁽¹⁾ et de M. Schar-
dinger ⁽²⁾, que c'est le contraire qui a lieu : les sels de
zinc et de calcium agissent sur la lumière polarisée en
sens inverse de l'acide.

Mais il faut remarquer que l'acide lactique se trouve
dans des conditions particulières. D'après M. Wislicenus,
les solutions d'acide lactique, même étendues, contiennent,
non seulement de l'acide lactique et son hydrate, mais en-
core une certaine quantité d'un anhydride, de telle sorte
« qu'il n'est pas possible de préparer de l'acide lactique
actif qu'on puisse regarder comme un individu chimique
unique, pas plus que de l'acide lactique ordinaire ⁽³⁾ ».

(1) WISLICENUS, *Liebig's Annalen*, t. CLXVII, p. 302.

(2) SCHARDINGER, *Wiener Monatshefte* (1890), t. XI, p. 545.

(3) WISLICENUS, *loc. cit.*, p. 181 et 133.

Les mêmes faits d'anhydrisation ont été observés par MM. Frankland et Frew, à l'occasion de leurs recherches sur l'acide glycérique actif dextrogyre ⁽¹⁾.

Si l'on tient compte, en outre, de l'influence considérable exercée par l'eau sur le pouvoir rotatoire des oxyacides, tels que l'acide tartrique et l'acide malique, on doit raisonnablement conclure que le cas de l'acide lactique doit être laissé provisoirement de côté.

Il faut donc se borner à constater que les lactates de zinc et de calcium actifs sont de même signe (Wislicenus et Schar-dinger), ce qui est conforme à la première loi du pouvoir rotatoire. Il en est de même des glycérates actifs de calcium et de sodium, tous deux lévogyres (Frankland et Frew).

VIII. — ACIDE GLUTAMIQUE.

Sa formule de constitution n'est pas encore bien établie. Dans le cas où il serait bien constaté que l'acide oxyglutarique, dérivé de l'acide glutamique, possède réellement la formule $\text{CO}^2\text{H}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}^2\text{H}$, l'acide glutamique serait



Si telle était sa formule, le pouvoir rotatoire du chlorhydrate devrait être de signe contraire de celui de l'acide. Or, d'après M. Scheibler ⁽²⁾, l'acide est dextrogyre en solution aqueuse et en solution chlorhydrique. Sans discuter autrement cette exception, je me borne, en outre, à faire remarquer que les déterminations de M. Scheibler concernent des dissolutions très étendues (4 pour 100) et que, de son propre aveu, elles sont très fortement influencées par la concentration des liquides. Si la formule de l'acide glutamique était différente, par exemple



⁽¹⁾ FRANKLAND et FREW, *Journ. Chem. Soc.*, t. LIX, p. 96; 1891.

⁽²⁾ SCHEIBLER, *Chem. Ber.*, t. XVII, p. 1728.

le pouvoir rotatoire du chlorhydrate devrait être de même signe que celui de l'acide.

A l'exception de l'acide glutamique, l'hypothèse d'après laquelle on suppose toutes les masses concentrées aux quatre sommets du tétraèdre régulier ne s'est montrée insuffisante que lorsque deux de ces masses sont égales ou à peu près égales : alcool amylique, amylamine, aldéhyde valérique, diacétyle tartrate d'éthyle, amidosuccinamide, bromophénylcystéine et phénylcystéine.

Il y a tout lieu de supposer que ces exceptions ne sont qu'apparentes, qu'elles doivent disparaître lorsqu'on tiendra compte de la longueur des bras de levier sur lesquels les masses agissent. Le diacétyle tartrate d'éthyle fournit un exemple très net, sur lequel on voit clairement qu'il doit en être ainsi.

Par la considération des distances interatomiques, dont il a été fait mention dans la première Partie de ce travail, plusieurs de ces exceptions disparaissent aussi : l'aldéhyde valérique, la phénylcystéine et son dérivé bromés rentrent alors dans la règle générale.

Enfin l'alcool amylique et l'amylamine semblent indiquer la possibilité de déformations latérales du tétraèdre schématique.

Je n'insisterai pas sur ces considérations. Je me borne à les esquisser pour prendre date, ne désirant les développer que lorsque j'aurai trouvé un plus grand nombre de cas analogues.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

Le moment est venu de conclure et de résumer les principaux résultats de cette étude.

1^o J'ai montré qu'en s'appuyant sur la notion de dissymétrie moléculaire établie par M. Pasteur, et sur le schéma tétraédrique proposé par M. Le Bel et M. Van t'Hoff, on pouvait évaluer la dissymétrie d'un atome de

carbone par la considération tout à fait nouvelle du produit d'asymétrie.

2° J'ai supposé ensuite qu'on pouvait regarder l'activité optique comme une fonction simple du produit d'asymétrie, astreinte à s'annuler et à changer de signe en même temps que ce produit.

3° J'ai déduit de là les deux premières lois du pouvoir rotatoire, permettant de prévoir la permanence ou le changement de signe de l'activité optique dans une série de dérivés actifs.

4° J'ai indiqué les règles par lesquelles on peut trouver aisément la position du centre de gravité de la molécule schématique relativement aux plans primitifs de symétrie, considérations nécessaires pour l'application des deux lois du pouvoir rotatoire.

5° J'ai montré ensuite que ces deux lois sont bien vérifiées dans tous les cas suivants, même en admettant que les masses des quatre groupes liés au carbone sont concentrées aux sommets du tétraèdre schématique :

- 43 dérivés amyliques primaires,
- 3 dérivés amyliques secondaires,
- 26 tartrates métalliques,
- 15 dérivés tartriques organiques,
- 7 dérivés maliques, aspartiques et malates organiques,
- 3 dérivés leuciques,
- 4 dérivés phénylmercapturiques,
- 2 sels lactiques et 2 sels glycériques,

ce qui représente un total de 105 dérivés actifs appartenant à 7 séries de corps actifs.

6° Au cours de cet examen, j'ai constaté qu'à part l'acide glutamique, de constitution douteuse, les seuls corps faisant exception aux deux lois du pouvoir rotatoire, — dans l'hypothèse des masses concentrées aux sommets, — sont caractérisés par ce fait que deux au moins des masses

liées au carbone asymétrique sont égales ou presque égales. Il faut en conclure que cette hypothèse est trop simple et qu'il faudra tenir compte, dans ce cas, des distances relatives des groupes extrêmes.

7° J'ai, du reste, indiqué sommairement comment les réfractions atomiques peuvent servir à évaluer les distances relatives interatomiques moyennes. Je me réserve de revenir sur cette question lorsque j'aurai trouvé un plus grand nombre de corps auxquels l'hypothèse des masses concentrées aux sommets du tétraèdre ne soit pas applicable.

8° J'ai signalé en passant, à propos des dérivés tartriques, une relation entre l'inclinaison des facettes hémihédres et la position du centre de gravité de la molécule, relation que je me propose aussi de vérifier sur un plus grand nombre d'exemples.

9° J'ai examiné et revu les propriétés optiques de trente-cinq dérivés amyliques, de quelques dérivés maliques et tartriques, dérivés que j'ai pour la plupart préparés moi-même.

10° J'ai montré enfin, par un exemple relatif au tartrate de pyridine, comment les lois du pouvoir rotatoire peuvent servir à interpréter certaines questions d'équilibres chimiques.

Tels sont, rapidement énumérés, les principaux résultats de cette étude, que je ne prétends nullement avoir traitée d'une façon complète. Bien que convenablement vérifiées dans une centaine de cas, les deux premières lois du pouvoir rotatoire demandent encore à être soumises au contrôle d'un plus grand nombre d'expériences, notamment pour décider si la masse et la distance des groupes représentent les seuls facteurs prépondérants qui déterminent le pouvoir rotatoire, ou si ces groupes exercent encore une action spécifique. Indépendamment des applications de ces deux lois, des recherches entièrement nouvelles doivent être entreprises pour les cas où le déplacement du centre

de gravité se produit relativement à plusieurs plans de symétrie. L'étude des composés contenant plusieurs carbones asymétriques et des dérivés en chaîne fermée est également à faire. Je n'ai donc cherché, jusqu'à présent, qu'à étudier les cas les plus simples, à compléter cette étude en préparant un certain nombre de corps actifs appartenant à ces types simples, et à montrer que, dans ces conditions, les deux premières lois du pouvoir rotatoire sont, en général, bien vérifiées par les faits. Ce ne sont évidemment là que les premières conséquences à déduire de la notion du produit d'asymétrie.

Les recherches que comporte ce travail ont été effectuées au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne. Qu'il me soit permis d'exprimer ici à M. Friedel toute ma sincère reconnaissance pour l'accueil si hospitalier que j'ai trouvé dans son laboratoire et pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me donner.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 mai 1891.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

A

MONSIEUR E. SARRAU,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de profonde reconnaissance.

PHILIPPE-A. GUYE.

SECONDE THÈSE.

LE COEFFICIENT CRITIQUE

ET

LA DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE

AU

POINT CRITIQUE.

INTRODUCTION.

En cherchant de nouvelles relations entre les coefficients de l'équation des fluides et certaines constantes physiques et chimiques, j'ai été amené à déduire trois nouvelles méthodes pour la détermination du poids moléculaire au point critique.

A l'exception des cas où les corps se trouvent à l'état de vapeur ou de dissolutions étendues, nous n'avons aucune donnée précise sur la grandeur relative des molécules sous d'autres états : solide, liquide et critique.

Les seules considérations qui aient été développées dans ce sens sont dues à M. Eotvos (¹), auquel on doit une relation entre la tension superficielle des liquides et le poids moléculaire.

Les théories de M. Van der Waals (²) sur la continuité des états liquides et gazeux rendent très probable l'hypo-

(¹) EOTVOS, *Wied. Ann.*, t. XXVII, p. 452; 1886. Voir une analyse de ce travail : OSTWALD, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, 2^e édition, t. I, p. 541 et 1129; 1891.

(²) VAN DER WAALS, *Die Continuität*. Leipzig; 1881.

thèse d'après laquelle la grandeur moléculaire resterait en général la même à l'état de vapeur et à l'état liquide. Bien que cette hypothèse n'ait pas été exprimée d'une façon formelle, elle est implicitement contenue dans les données du problème, et quelques principes établis par le savant hollandais dans sa « Théorie des états correspondants » semblent déjà fournir les moyens de la vérifier ⁽¹⁾.

Cependant, si l'on regarde les choses de près, on ne tarde pas à reconnaître que ces principes supposent, en outre, que la grandeur moléculaire est encore la même au point critique. La difficulté se trouve ainsi reculée.

Pour procéder logiquement, il faut donc commencer par étudier avec soin ce qui se passe au point critique. La molécule conserve-t-elle bien dans cet état le même poids qu'à l'état de vapeur? Telle est d'abord la question qu'il faut résoudre pour aborder utilement le problème de la grandeur moléculaire à l'état liquide, au moyen de considérations empruntées à la théorie des états correspondants.

On verra par la suite de ce travail que j'apporte trois solutions nouvelles à cette question encore douteuse du poids moléculaire au point critique. Ces trois solutions supposent la connaissance des données d'expérience ci-après :

1° Ou la valeur du coefficient critique seul, soit le rapport de la température critique absolue à la pression critique, tel qu'il est donné par l'expérience; 2° ou ce même coefficient et la refraction spécifique; 3° ou ce même coefficient et la densité critique.

De là la terminologie suivante adoptée pour désigner ces trois méthodes :

1° Méthode du coefficient critique et de la refraction spécifique.

(1) Indépendamment du Mémoire original, voir une analyse sommaire de cette théorie : *Bulletin des séances de la Société de Physique*, p. 32 et suivantes, 1890; et *Archives Sc. Phys. Nat. de Genève* 3^e série, t. XXII, p. 555; 1889.

2^o Méthode du coefficient critique.

3^o Méthode du coefficient critique et de la densité critique.

Le coefficient critique étant une constante commune à toutes ces méthodes, il convient de donner d'abord quelques détails à son sujet, après quoi, chacune de ces méthodes sera examinée séparément, ainsi que les applications auxquelles elles conduisent et les cas particuliers auxquels elles donnent lieu (1).

I. — LE COEFFICIENT CRITIQUE.

J'ai proposé d'appeler *coefficient critique*, le rapport de la température critique absolue à la pression critique exprimée en atmosphères.

Soit donc θ la température critique et π la pression critique, le coefficient critique κ sera par définition

$$\kappa = \frac{273 + \theta}{\pi},$$

ou, en désignant par Θ la température critique absolue $273 + \theta$,

$$\kappa = \frac{\Theta}{\pi}.$$

Quelques auteurs avaient pensé que ce rapport devait être le même pour tous les corps. Cette hypothèse, qui était fondée sur un petit nombre d'observations, s'est trouvée infirmée à la suite des belles expériences de MM. Vincent et Chappuis. Ces deux savants ayant déterminé les constantes critiques de corps organiques homologues ont en

(1) Une partie de ces résultats a déjà été publiée dans les Recueils suivants : *Comptes rendus*, t. CX, p. 141 et 1128, 1890; *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. III, p. 511; *Arch. Sc. Phys. Nat. Genève*, 3^e série, t. XXIII, p. 197; *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXI, p. 206 et 211; 1890.

effet reconnu que le coefficient critique augmente avec la complexité de la molécule.

On verra plus loin que je suis arrivé à démontrer que le coefficient critique est caractérisé par les deux propriétés suivantes :

1° *Le coefficient critique est très approximativement proportionnel à la réfraction moléculaire.*

2° *Le coefficient critique d'un composé est très approximativement égal à une somme de coefficients atomiques spéciaux que j'ai désignés : coefficients atomiques critiques.*

Je me borne, pour le moment, à signaler ces deux propriétés fondamentales, sur lesquelles je reviendrai avec tous les détails nécessaires, et j'en viens à quelques remarques relatives à la détermination expérimentale du coefficient critique.

Les méthodes employées pour déterminer les constantes critiques ayant été minutieusement décrites par les auteurs qui ont traité ces questions, je laisserai ce point de côté pour ne m'occuper que du degré d'exactitude des résultats obtenus.

Cette exactitude laisse malheureusement encore à désirer. La simple inspection des nombres consignés dans le Tableau I, où se trouvent réunies les valeurs de constantes critiques déterminées par des observateurs différents, montre :

1° Que les températures critiques sont en général beaucoup mieux déterminées que les pressions critiques;

2° Qu'en ce qui concerne le coefficient critique on ne peut répondre de la première décimale et que des déterminations d'observateurs différents ne concordent en moyenne qu'à 10 pour 100 près.

TABLEAU I.

Constantes critiques déterminées par des observateurs différents.

Corps.	$273 + \vartheta.$	$\pi.$	$\alpha.$	Observateurs.
Protoxyde d'azote.....	309,4	73,1	4,2	J.
»	308,4	75,0	4,1	D.
Éthylène	282,2	58,0	4,9	V. d W.
»	283,1	51,0	5,5	D.
Ammoniaque.....	403	115	3,5	D.
»	404	113	3,6	V. C.
Alcool méthylique.....	506	69,7	7,3	N
»	505,8	72,9	6,9	H
»	513,0	78,5	6,5	R. Y.
Alcool éthylique	507,3	62,1	8,2	Sj.
»	516,6	62,8	8,2	R. Y.
»	507,3	64,5	7,9	H.
Alcool propylique	529	53,3	9,9	H.
»	530,7	50,2	10,6	R. Y.
Formiate d'éthyle.....	503,0	48,7	10,3	Sj.
»	506,1	49,2	10,2	N.
Acétate de méthyle.....	502,8	57,6	8,7	Sj.
»	505,9	47,5	10,6	N.
Éther éthylique.....	463	36,9	12,5	Sj.
»	467,0	35,6	13,1	R. Y.
Benzène.....	553,6	49,5	11,2	Sj.
»	561,5	47,9	11,7	Y.
Chlorure d'éthyle.....	455,6	52,6	8,7	Sj.
»	455,5	54	8,4	V. C.
Acide chlorhydrique....	325,3	86	4,0	D.
»	324,5	96	3,4	V. C.
Diéthylamine.....	493	38,7	12,7	Sj.
»	489	40	12,2	V. C.

Les noms des observateurs auxquels sont empruntés les nombres réunis dans ce Tableau, ainsi que toutes les constantes critiques qui figurent dans ce Mémoire, sont désignés par les abréviations suivantes :

G.

7

Obser- vateurs.	Abré- viations.	Observateurs.	Abré- viations.
Andrews.....	Ad.	Olzewski.....	O.
Ansdell.....	As.	Paulewski.....	P.
Battelli.....	B.	Ramsay.....	R.
Cailletet et Collardeau..	C. C.	Ramsay et Young....	R. Y.
Cailletet et Mathias.....	C. M.	Sajotschewski.....	Sj.
Dewar.....	D.	Vincent et Chappuis.	V. C.
Hannay.....	H.	Van der Waals.....	V. d W.
Janssen.....	J.	Wroblewski.....	W.
Nadesjdine.....	N.	Young.....	Y.

Si l'on recherche les causes auxquelles il faut attribuer l'incertitude qui règne sur la valeur des coefficients critiques, on en trouve surtout trois qui paraissent jouer un rôle prépondérant.

Une première cause d'erreur provient des mesures de haute pression.

Quelques savants ont employé des manomètres métalliques dont la comparabilité est loin d'être bien établie. D'autres ont eu recours à des manomètres à azote, qui sont alors comparables, mais dont les indications sont insuffisantes, lorsque ces instruments n'ont pas été préalablement gradués par comparaison avec un manomètre à mercure ou rectifiés au moyen des tables publiées par M. Amagat.

En second lieu, il est très difficile d'effectuer les mesures des constantes critiques sur des corps chimiquement purs. Par la nature même des méthodes en usage, et surtout avec les corps de température critique élevée, on opère sur un mélange du corps étudié et d'une petite quantité de vapeurs mercurielles émanant du ménisque de mercure qui ferme le tube laboratoire de l'appareil. En outre, si le corps, généralement liquide, sur lequel on opère n'a pas été complètement et soigneusement purgé d'air, on s'éloigne encore des conditions normales de l'expérience.

Tous les savants qui se sont occupés de la mesure des constantes critiques sont d'accord pour reconnaître que

la présence de la moindre impureté modifie considérablement la valeur de ces constantes.

Enfin, dans certains cas, notamment pour quelques liquides organiques, les phénomènes qui caractérisent le point critique sont précédés de réactions chimiques plus ou moins accentuées, soit que le corps subisse un commencement de décomposition, soit qu'il réagisse sur les vapeurs mercurielles en présence desquelles il se trouve.

Si toutes ces causes d'erreurs ont été prises en sérieuse considération dans les recherches récentes publiées sur la mesure des constantes critiques, il n'en a pas toujours été ainsi, et c'est à cela qu'il faut attribuer les écarts souvent considérables qu'on constate entre des valeurs de α déterminées par des observateurs différents.

II. — MÉTHODE DU COEFFICIENT CRITIQUE ET DE LA RÉFRACTION SPÉCIFIQUE.

Cette méthode repose sur la proportionnalité approchée qui existe entre le coefficient critique et la réfraction moléculaire rapportée à une radiation de longueur d'onde infinie.

Désignons par M le poids moléculaire, par R la réfraction spécifique telle qu'elle est donnée par la formule de M. Lorentz et de M. Lorenz, soit

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d},$$

n étant l'indice de réfraction pour un rayon de longueur d'onde infinie, d la densité du liquide ou du gaz à la même température, rapportée à celle de l'eau à 4°.

Si la réfraction moléculaire, ou produit de la réfraction spécifique par le poids moléculaire, est proportionnelle au coefficient critique, on doit avoir la relation

$$(1) \quad \frac{MR}{\alpha} = f \text{ constante.}$$

J'ai réuni, dans les Tableaux suivants II, III et IV, les éléments numériques qui permettent de vérifier jusqu'à quel point cette relation est satisfaite. Auparavant, il convient de rappeler en quelques mots les conditions dans lesquelles les réfractions moléculaires sont déterminées.

S'il s'agissait d'avoir leur valeur pour une radiation du spectre visible, l'exactitude avec laquelle elles sont, en général, connues, serait plus que suffisante. D'après M. Brühl, les erreurs d'observation ne dépassent pas $\pm 0,3$ pour un poids moléculaire égal à 100.

Mais la relation (1) n'est valable en toute rigueur que pour le cas où l'indice de réfraction n est rapporté à une radiation de longueur d'onde infinie, et, malheureusement alors, aucune formule de dispersion ne conduit à des résultats complètement satisfaisants (1).

Faute de mieux, j'ai adopté les valeurs que M. Brühl et M. Landolt avaient calculées au moyen de la formule de Cauchy

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots,$$

qui, pour $\lambda = \infty$, donne $n = A$. Je me suis cru autorisé à procéder ainsi parce que tous les corps sur lesquels ont porté mes vérifications numériques présentent une faible dispersion et que, dans ces conditions, l'erreur commise est nécessairement réduite à un minimum.

Les réfractions moléculaires des Tableaux III et IV sont donc rapportées, autant qu'on peut le faire, à un rayon de longueur d'onde infinie.

Relativement au Tableau II, n'ayant pas sous la main les éléments nécessaires pour faire cette réduction, j'ai adopté les valeurs de la réfraction moléculaire rapportées à la raie D du sodium, qui doivent différer très peu des

(1) BRÜHL, *Chem. Ber.*, t. XIX, p. 2821.

valeurs ramenées à une radiation de longueur d'onde infinie. En effet, tous les composés qui figurent dans le Tableau II présentent une très faible dispersion.

Les déterminations des réfractions moléculaires, exécutées par des observateurs différents, étant en général très concordantes, je n'ai fait entrer dans mes calculs qu'une seule observation de cette constante.

TABLEAU II.

[Les réfractions moléculaires se rapportent à la raie D. Celle des deux premiers corps sont tirées du Mémoire de M. Bleckrode ⁽¹⁾. Les autres ont été calculées au moyen des données de M. Regnault et de M. Mascart, par M. J.-W. Brühl ⁽²⁾. Les densités des corps gazeux entrant dans la valeur de MR sont naturellement réduites à celle de l'eau à 4°.]

Corps.	$273 + \vartheta$.	π .	α .	Observa- teurs.	MR.	f .
Acide sulfureux SO^2 ...	428,4	78,9	5,4	Sj.	9,79	1,8
Cyanogène $(\text{CAz})^2$	397	61,7	6,4	D.	12,17	1,9
Ammoniaque AzH^3 ...	403	115	3,5	D.	5,65	1,6
» » ...	404	113	3,6	V. C.	»	1,6
Protoxyde d'az. Az^2O .	309,4	73,1	4,2	J.	7,69	1,9
» »	308,4	75,0	4,1	D.	»	1,9
Bioxyde d'azote $\text{AzO}..$	179,5	71,2	2,5	O.	4,43	1,8
Acide carbonique CO^2 .	304	73,0	4,2	Ad.	6,78	1,6
» »	304	77,0	3,9	Ad.	»	1,7
Éthylène C^2H^4	282,2	58,0	4,9	V. d W.	10,79	(2,2)
» »	283,1	51,0	5,5	D.	»	2,0
Acétylène C^2H^2	310,1	68,0	4,6	As.	9,11	2,0
Acide chlorhyd. $\text{HCl}..$	325,3	86,0	4,0	D.	6,68	1,9
» »	324,5	96,0	3,4	V. C.	»	2,0

(¹) BLECKRODE, *Journ. de Phys.*, 2^e série, t. IV, p. 109.

(²) BRÜHL, *Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. VII, p. 25; 1891.

TABLEAU III.

[Les réfractions moléculaires sont tirées des expériences de M. Landolt et de M. Brühl, calculées à nouveau par M. Landolt ⁽¹⁾, rapportées à une radiation de longueur d'onde infinie. La réfraction moléculaire du chlorobenzène est tirée du dernier Mémoire de M. Gladstone ⁽²⁾.]

Corps.	273 + α .	π .	α .	Obser- vateurs.	MR.	f .
Alcool éthylique C^2H^5OH	507,3	62,1	8,2	Sj.	12,47	(1,5)
» »	516,6	62,8	8,0	RY.	»	(1,5)
» »	507,3	64,5	7,9	H.	»	1,6
Alcool propylique C^3H^7OH	529	53,3	9,9	N.	17,09	1,7
» »	530,7	50,16	10,6	RY.	»	1,6
Alcool isopropylique C^3H^7OH ...	507,6	53,0	9,6	N.	17,12	1,8
Acétone CH^3COCH^3	505,8	52,2	9,7	Sj.	15,71	1,7
Alc. isobutylique $\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH^2OH$	538,0	48,27	11,1	N.	21,55	1,9
Formiate d'éthyle $HCO^2C^2H^5$	503,0	48,7	10,3	Sj.	17,59	1,7
» »	506,1	49,16	10,2	N.	»	1,7
Acétate de méthyle $CH^3CO^2CH^3$..	502,8	57,6	8,7	Sj.	17,69	2,0
» »	505,9	47,54	10,6	N.	»	1,7
Acétate d'éthyle $CH^3CO^2C^2H^5$..	512,8	42,6	12,0	Sj.	22,14	1,8
» »	522,5	39,65	13,2	N.	»	1,7
Chlorure de propyle C^3H^7Cl	494	49	10,1	VC.	20,35	2,0
Éther $C^2H^5OC^2H^5$	463	36,9	12,5	Sj.	21,89	1,8
» »	467	35	13,1	RY.	»	1,7
» »	470	35,77	13,1	B.	»	1,7
Acétate de propyle $CH^3CO^2C^3H^7$..	519,3	34,80	15,8	N.	26,32	1,7
Butyr. de méthyle $C^4H^7CO^2CH^3$..	551,0	36,02	15,2	N.	26,29	1,7
Butyrate d'éthyle $C^4H^7CO^2C^2H^5$..	565,8	30,24	18,7	N.	30,63	1,6
Valér. de méthyle $C^4H^9CO^2CH^3$..	566,7	31,50	18,0	N.	30,67	1,7
Thiophène C^4H^4S	590,3	47,7	12,3	P.	23,73 ⁽³⁾	1,9
Chlorobenzène C^6H^5Cl	633,8	44,7	14,2	Y.	29,80	2,0

(¹) LANDOLT, *Sitzungsber. Akad. Wissensch. Berlin*, 1882, p. 64.

(²) GLADSTONE, *Philosophical Magazine*, janvier 1891.

(³) Valeur calculée par réduction proportionnelle au moyen d'une détermination de MM. Nasini et Scala (*Jahresberichte der Chemie*, p. 294; 1886), qui ont trouvé.

Indépendamment des corps qui figurent dans les Tableaux II et III, il en est d'autres (réunis dans le Tableau IV) dont on connaît les constantes critiques, mais non les réfractions moléculaires. On peut suppléer à ce manque de données en calculant ces dernières au moyen des règles posées par M. Brühl (¹). Les beaux travaux de ce savant, faisant suite aux recherches restées classiques de MM. Gladstone, Dale, Landolt et Wullner, ont démontré que, tant qu'il s'agit de corps de faible dispersion, ce qui est le cas de tous les composés figurant dans le Tableau IV, on obtient des nombres concordant d'une manière très satisfaisante avec ceux que donne l'expérience.

TABLEAU IV.

[Les réfractions moléculaires sont calculées au moyen des coefficients atomiques de MM. Landolt et Brühl (²), et rapportées à une radiation de longueur d'onde infinie.]

pour valeur de la réfraction moléculaire du thiophène, 24,13, relativement à la raie α de l'hydrogène.

(¹) BRÜHL, *Zeitschrift für physik. Chemie*, t. I, p. 310 et 338. Les valeurs des réfractions atomiques employées sont celles données par M. Brühl (*Liebig's Annalen*, t. CCXXXV, p. 35) :

C.....	2,43
H.....	1,02
O'.....	1,56
O''.....	2,29
Cl.....	5,89
N.....	2,87
Liaison éthylénique.....	1,59
» acétylénique.....	1,86

(²) LANDOLT, *loc. cit.*, p. 91. BRÜHL, *Lieb. Ann.*, t. CCXXXV, p. 35. Tous ces calculs étaient terminés lorsque j'ai eu connaissance d'un travail récent de MM. Gladstone et Perkin (*Chem. Soc.*, t. LV, p. 750) sur les pouvoirs réfringents de quelques bases organiques. Les valeurs de MR, qu'on peut déduire des déterminations de ces deux savants,

Corps.	$273 + \Sigma$.	π .	α .	Obs- vateurs.	MR.	f .
Méthane CH^4	191,2	54,9	3,5	O.	6,51	1,9
» »	173,5	50	3,5	D.	»	1,9
Éthane C^2H^6	308	45,2	6,9	D.	10,98	1,6
Chlorure de méthyle CH^3Cl	414,5	73	5,7	VC.	11,38	2,0
Chlorure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$	455,6	52,6	8,7	Sj.	15,85	1,8
» »	455,5	54	8,4	VC.	»	1,9
Formiate de propyle $\text{HCO}^2\text{C}^3\text{H}^7$...	533,8	42,70	12,5	N.	21,73	1,7
Acétate d'isobutyle $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{C}^4\text{H}^9$..	561,3	31,40	17,9	N.	30,67	1,7
Propionate de méthyle $\text{C}^3\text{H}^5\text{CO}^2\text{CH}^3$	528,7	39,98	13,2	N.	21,73	1,6
Isobutyrate d'éthyle $\text{C}^3\text{H}^7\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$.	553,4	30,13	18,4	N.	30,67	1,7
Méthylamine CH^3AzH^2	428	72	5,9	VC.	10,40	1,8
Diméthylamine $(\text{CH}^3)^2\text{AzH}$	436	56	7,8	VC.	11,87	1,9
Triméthylamine $(\text{CH}^3)^3\text{Az}$	433,5	41	10,6	VC.	19,34	1,8
Diéthylamine $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{AzH}$	493,0	38,7	12,7	Sj.	23,81	1,9
» »	489	40	12,2	VC.	»	2,0
Triéthylamine $(\text{C}^2\text{H}^5)^3\text{Az}$	532	30	17,7	VC.	32,75	1,9
Propylamine $\text{C}^3\text{H}^7\text{AzH}^2$	491	50	9,8	VC.	19,34	2,0
Dipropylamine $(\text{C}^3\text{H}^7)^2\text{AzH}$	550	31	17,7	VC.	32,75	1,6
Oxyde de méthyléthyle $\text{CH}^3\text{OC}^2\text{H}^5$.	441,4	46,27	9,6	N.	17,01	1,8
Isoamylène C^5H^{10}	461,6	33,9	13,7	N.	23,94	1,7

De l'ensemble des données numériques réunies dans les Tableaux II, III et IV, on peut conclure que f conserve une valeur à peu près constante, variant de 1,6 à 2,0, si l'on excepte la valeur 1,5 pour une détermination relative à l'alcool et la valeur 2,2 pour une détermination relative à l'éthylène (¹). Les trois quarts des valeurs de f sont en outre comprises entre 1,7 et 1,9, ce qui augmente la probabilité de la moyenne générale 1,8.

Les valeurs extrêmes 1,6 et 2,0 sont en écart de 10 pour 100 environ sur la moyenne 1,8. Or on a vu que

concordent d'une manière très satisfaisante avec celles que j'ai admises dans le Tableau IV. J'ai donc jugé inutile de refaire ces calculs qui n'auraient pas modifié la valeur moyenne de f .

(¹) Si l'on prend pour réfraction moléculaire de l'éthylène, le nombre 10,12, qui résulte des expériences de Dulong (*voir* BRÜHL, *loc. cit.*), f est compris entre 1,8 et 2,1.

l'incertitude sur la valeur de α est précisément d'environ 10 pour 100. Les valeurs extrêmes n'ont donc rien d'anormal et sont comprises entre les limites des erreurs d'observation.

On remarquera aussi que les vérifications numériques réunies dans les Tableaux précédents comprennent plus de cinquante déterminations de constantes critiques, exécutées, d'une façon tout à fait indépendante, par seize observateurs différents; que ces déterminations sont relatives à quarante composés divers, parmi lesquels on trouve des corps à fonctions chimiques très variées. Or, dans ces conditions, les éléments numériques entrant dans la formule sont compris entre $179^{\circ},5$ et $633^{\circ},8$ pour les températures critiques absolues, 30^{atm} et 115^{atm} pour les pressions critiques, 4,4 et 35,3 pour les réfractions moléculaires.

En d'autres termes, ces dernières variant dans le rapport de 1 à 8, la constante f ne varie que dans celui de 1,00 à 1,25. Alors même que la relation (1) ne serait pas fondée sur des considérations théoriques, il ne pourrait être ici question d'une coïncidence fortuite. La loi approchée exprimée par la formule (1) est ainsi confirmée par l'expérience.

Confirmation théorique. — Voici maintenant les considérations qui permettent d'établir la proportionnalité du coefficient critique et de la réfraction moléculaire.

Je reprends en premier lieu l'équation fondamentale de M. Van der Waals, soit

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b)(1 + \alpha t),$$

et je rappelle que, p et t représentant la pression et la température sous lesquelles un corps occupe un volume v , — p_0 et v_0 les mêmes quantités à la température de 0° ,

on désigne le terme $\frac{a}{v^2}$ (ou $\frac{a}{v_0^2}$) sous le nom de pression interne ou pression moléculaire, et le terme b sous celui de covolume.

Je rappelle également que M. Van der Waals a établi que la constante b est égale à quatre fois le volume réellement occupé par les molécules, supposées sphériques, du gaz considéré sous l'unité de pression et sous l'unité de volume à la température de 0° (1).

Dans ces conditions, tous les gaz contenant, d'après la loi d'Avogadro et d'Ampère, le même nombre de molécules, il devient évident que la constante b est proportionnelle au volume moléculaire vrai d'une molécule supposée sphérique.

On peut arriver, d'autre part, à cette même notion du volume de la molécule supposée sphérique par des considérations d'Optique chimique qui sont le résultat de travaux tout à fait indépendants de M. H.-A. Lorentz en Hollande, de M. E. Lorenz en Danemark et de M. F. Exner en Autriche (2).

On sait en effet que la constante diélectrique K d'un corps dépend essentiellement, d'après Clausius, du rapport u du volume vrai au volume apparent occupé par les molécules de ce corps supposées sphériques, de telle sorte qu'on a la relation

$$K = \frac{1 + 2u}{1 - u},$$

d'où l'on tire

$$u = \frac{K - 1}{K + 2}.$$

(1) D'après M. O.-E. Meyer, le covolume ne serait pas égal à quatre fois le volume des molécules; le facteur 4 devrait être remplacé par $4\sqrt{2}$.

(2) Toute la bibliographie sur ces questions se trouve dans mon Mémoire aux *Ann. Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXI, p. 206.

En d'autres termes, u représente la fraction de l'unité de volume du diélectrique réellement occupée par ses molécules supposées sphériques. D'un autre côté, d'après les vues de Maxwell sur la théorie électromagnétique de la lumière, la constante diélectrique d'un corps doit être égale au carré de son indice de réfraction n rapporté à une radiation de longueur d'onde infinie; des expériences de M. Boltzmann et de M. Clemencic, relatives à des corps gazeux et solides, ont montré que l'équation $K = n^2$ se vérifie avec l'exactitude qu'on peut attendre des conditions des expériences.

Remplaçant donc K par n^2 , on aura la relation

$$u = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Si l'on divise cette quantité par la densité du corps à la température à laquelle son indice de réfraction a été observé, on obtient ce qu'on a appelé la réfraction spécifique, désignée par R , soit

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}.$$

Théoriquement, cette expression doit être tout à fait indépendante de la température, de la pression et de l'état gazeux ou liquide. Les travaux de MM. Lorentz, K. Prytz, Bleckrode, J. Chappuis et L. Rivière, ont montré qu'avec une grande approximation il en est bien ainsi.

La signification précise de la réfraction spécifique résulte, d'autre part, de la remarque suivante :

Le poids de l'unité de volume étant égal à la densité d du corps, le rapport $\frac{d}{u}$ représentera *le poids spécifique vrai* des molécules supposées sphériques. La réfraction spécifique est donc l'inverse de ce poids spécifique vrai.

Si l'on divise enfin le poids moléculaire M par ce poids

spécifique vrai des molécules, l'expression ainsi obtenue,

$$\frac{U}{d} M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = MR,$$

représentera le volume moléculaire vrai d'une molécule supposée sphérique.

A défaut des poids moléculaires absolus, dont on ne connaît que des valeurs approchées, on peut adopter les poids moléculaires relatifs, tels qu'ils sont donnés par la Chimie avec le contrôle de la loi d'Avogadro et d'Ampère. La quantité ainsi obtenue n'est alors que *la réfraction moléculaire* des chimistes, soit *le produit de la réfraction spécifique par le poids moléculaire*, suivant la notation introduite par M. Berthelot.

De ce qui précède il résulte donc que *la réfraction moléculaire est proportionnelle au volume moléculaire vrai d'une molécule supposée sphérique*.

Il ne reste plus maintenant qu'à rapprocher cette définition de celle qui a été donnée plus haut de la constante b de l'équation de M. Van der Waals pour conclure qu'en désignant par F un facteur constant, le même pour tous les corps, on doit avoir la relation

$$b = FMR,$$

qui s'exprimera comme suit :

Le covolume b de l'équation des fluides est proportionnel à la réfraction moléculaire.

A première vue, la vérification la plus simple que l'on puisse faire de cette loi consisterait à calculer la valeur de la constante b dans tous les cas où l'on possède les éléments numériques dont elle dépend, et de s'assurer que cette valeur est bien proportionnelle au pouvoir réfringent moléculaire.

Mais b est donné par une équation du troisième degré, dans laquelle entrent comme constantes la température

critique et la pression critique, qui, nous l'avons dit, ne sont pas toujours connues avec une exactitude aussi grande qu'on pourrait le désirer. La précision des résultats auxquels on arriverait ainsi n'étant pas en rapport avec la longueur des calculs que comporte la résolution de ces équations du troisième degré, voici les considérations qui permettent de remplacer b , à un facteur constant près, par le coefficient critique.

M. Van der Waals a, en effet, montré que, si l'on désigne par π , θ et φ la pression, la température et le volume critiques, ces quantités sont reliées entre elles par l'équation

$$\frac{3}{8}(1 + \alpha\theta) = \frac{\pi\varphi}{(1 + 3\pi\varphi^2)\left(1 - \frac{\varphi}{3}\right)}.$$

Si l'on remarque que φ est toujours une quantité très petite et que le produit des deux binômes du dénominateur est sensiblement égal à 1, on peut remplacer, avec une très grande approximation, l'expression précédente par

$$\frac{3}{8}(1 + \alpha\theta) = \pi\varphi.$$

d'où l'on déduit, en tenant compte de la valeur de $\alpha = \frac{1}{273}$,

$$\frac{3}{8} \frac{273 + \theta}{273} = \pi\varphi,$$

et enfin, en désignant le coefficient critique par κ ,

$$\kappa = \frac{273 + \theta}{273} = \frac{8}{3} 273\varphi.$$

Le volume critique φ étant, d'autre part, relié à la constante b par l'équation

$$\varphi = 3b,$$

et la constante b étant elle-même proportionnelle à la ré-

fraction moléculaire, on conclut que, V étant un facteur constant, on doit avoir la relation

$$\alpha = \frac{27^3 - 1}{\pi} = V \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \frac{M}{d} = VMR.$$

Pour éviter toute confusion, je résume ici la signification précise des lettres entrant dans la formule.

θ = *température critique* comptée en degrés centigrades depuis le zéro de la glace fondante;

π = *pression critique*, exprimée en atmosphères;

α = *coefficient critique* ou rapport de la température critique absolue à la pression critique;

V = *facteur constant* auquel l'expérience assigne la valeur moyenne 1 : 1,8 pour une radiation de longueur d'onde infinie;

n = *indice de réfraction* pour un rayon de longueur d'onde infinie;

d = *densité* du corps rapportée à celle de l'eau à 4° et déterminée à la même température que l'indice de réfraction, le choix de la température restant arbitraire;

M = *poids moléculaire* du corps calculé dans l'unité $H^2 = 2$;

R = par définition, *réfraction spécifique* $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d}$;

MR = par définition, *réfraction moléculaire*.

Sous sa forme la plus simple, la formule s'écrira donc

$$\alpha = VMR.$$

De là la loi approchée :

Le coefficient critique est égal, à un facteur constant près, à la réfraction moléculaire.

On peut non seulement démontrer que le coefficient critique et la réfraction moléculaire sont des quantités

proportionnelles entre elles. On peut encore établir que le rapport de ces deux quantités est égal à 1,8, c'est-à-dire au nombre trouvé par l'expérience. Cette intéressante déduction est due à M. Heilborn, qui a bien voulu me communiquer ses résultats ⁽¹⁾. En voici les traits principaux.

Nous avons vu que la quantité $\frac{n^2-1}{n^2+2}$ représente la fraction de l'unité de volume réellement occupée par les molécules. Pour les gaz, on doit avoir $b = 4 \frac{n^2-1}{n^2+2}$ ou, en adoptant le facteur $4\sqrt{2}$ (Meyer) au lieu de 4 (Van der Waals)

$$(a) \quad b = 4\sqrt{2} \frac{n^2-1}{n^2+2}.$$

La réfraction moléculaire MR est, par définition,

$$(b) \quad MR = \frac{M}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2}.$$

Si l'on suppose les observations faites pour tous les gaz à 0° et à 1^{atm}, le rapport $\frac{M}{d}$ est égal à $28,87 \times 773$; le nombre 773 représente le rapport de la densité de l'eau à celle de l'air. On aura donc

$$(c) \quad MR = \frac{28,87 \times 773 b}{4\sqrt{2}}.$$

D'autre part, en posant $(1+a)(1-b)=1$, on a la relation

$$(d) \quad \alpha = \frac{\theta}{\pi} = \frac{8}{3} \times 273 \varphi = 8.273 b.$$

Divisant membre à membre (c) par (d), il vient

$$\frac{MR}{\alpha} = f = \frac{28,87 \times 773}{4\sqrt{2} \times 8 \times 273} = 1,806.$$

(1) M. Heilborn publiera prochainement une Note détaillée sur cette question.

Je n'ai pas besoin d'insister sur l'importance de ce résultat, qui démontre d'une façon très nette que la grandeur moléculaire est bien la même au point critique qu'à l'état de vapeur ⁽¹⁾.

Il nous reste à dire quelques mots des conditions dans lesquelles la relation (1) peut servir à déterminer le poids moléculaire. Elle peut en effet s'écrire

$$(2) \quad M = 1,8 \frac{Z}{R}.$$

La quantité 1,8 n'étant pas rigoureusement constante, cette formule ne peut pas donner une valeur exacte de la grandeur moléculaire. L'incertitude sera la même que précédemment, soit d'environ 10 pour 100. Mais elle permettra toujours de choisir entre les divers multiples d'une formule centésimale celui qui caractérise la grandeur moléculaire d'un corps au point critique. Dans la plupart des cas, en Chimie du moins, on n'en demande pas davantage.

Il convient, enfin, de faire une réserve sur les limites dans lesquelles la relation (2) est applicable.

L'insuffisance des formules de dispersion étant d'autant plus notoire que les corps sont plus dispersifs, il faut s'attendre à rencontrer des écarts plus appréciables avec les composés dispersifs. Ce sont eux du reste qui conduisent aux plus grandes valeurs de f dans les Tableaux II, III et IV. Les formules de dispersion donnent alors de trop grandes valeurs de R . Par conséquent, dans ces cas-là, les valeurs des poids moléculaires seront toujours un peu trop faibles.

(1) Si l'on emploie la relation $b = 4 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ au lieu de l'équation (a), on trouve $f = 1,3$, ce qui tendrait à prouver que le facteur $4\sqrt{2}$ de M. Meyer est plus conforme aux faits que le facteur 4 de M. Van der Waals.

Nous verrons plus loin que la relation (2) n'est pas applicable aux trois corps dont la température critique est inférieure à 180° (température absolue) : oxygène, azote et oxyde de carbone.

Sauf ces réserves, la relation (2) paraît être générale. On trouvera dans le Tableau suivant les valeurs des poids moléculaires d'un certain nombre de corps variant entre 16 et 260. Ces résultats ne laissent aucune hésitation sur le choix du véritable multiple de la formule centésimale, représentant la grandeur moléculaire au point critique.

On remarquera, en outre, que les corps figurant au Tableau V y sont rangés par poids moléculaires croissants et que, dans ces conditions, les éléments α et R donnés par l'expérience varient d'un corps à l'autre d'une façon très irrégulière. C'est encore bien là la preuve que la relation approchée $M = 1,8 \frac{\alpha}{R}$ n'est pas fortuite.

TABLEAU V.

Poids moléculaires au point critique de quelques composés.

Corps.	M.	$1,8 \frac{\alpha}{R}$.	α .	R.
Méthane CH_4	16	15	3,5	0,414
Ammoniaque AzH_3	17	19,5	3,6	0,332
Éthylène C_2H_4	28	27	5,5	0,361
Bioxyde d'azote AzO	30	30	2,5	0,148
Acide chlorhydrique HCl ...	36,5	39	4,0	0,183
Acétone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58	64	9,7	0,271
Alcool propylique $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$...	60	62,5	9,9	0,285
Anhydride sulfuroux SO_2 ...	64	62	5,4	0,157
Éther éthylique $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$...	74	80	13,1	0,296
»	»	76	12,5	»
Benzène C_6H_6	78	66	11,7	0,320
Thiophène $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	84	79	12,3	0,282
Dipropylamine $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Az}$...	101	102	17,7	0,313
Chlorobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	112,5	102	14,2	0,251
Tétrachlorure d'étain SnCl_4 .	260	226	16,2	0,129

Les éléments α et R donnés par l'expérience sont tirés des Mémoires déjà cités.

III. — MÉTHODE DU COEFFICIENT CRITIQUE.

La première méthode qui vient d'être décrite suppose la connaissance du coefficient critique et de la réfraction spécifique. Je vais démontrer que la première de ces constantes est suffisante, à elle seule, pour fixer la grandeur moléculaire au point critique.

En effet, la proportionnalité entre le coefficient critique et la réfraction moléculaire étant démontrée, toutes les observations faites au sujet de la seconde de ces constantes devront nécessairement s'appliquer aussi à la première.

Or on sait, par des travaux qui ont déjà été mentionnés, que la réfraction moléculaire peut être calculée *a priori* au moyen de certains coefficients atomiques donnés. Ces coefficients atomiques de réfraction conservent la même valeur pour des corps de constitution analogue. Lorsqu'on passe à des séries très différentes, ces coefficients ne changent pas beaucoup; on peut donc leur attribuer des valeurs moyennes telles qu'on retrouve en général à peu de chose près, par une sommation, la réfraction moléculaire donnée par l'expérience ⁽¹⁾.

Il est dès lors évident que si l'on divise, par la constante 1,8 trouvée précédemment, les *coefficients atomiques de réfraction*, on doit obtenir de nouveaux coefficients, que j'appelle *coefficients atomiques critiques*, au moyen desquels on pourra déterminer d'avance le coefficient critique d'un corps de formule donnée, tout au moins d'une manière approchée. On est ainsi amené à formuler la règle suivante :

Le coefficient critique d'un corps est très approximativement égal à la somme des coefficients critiques des

⁽¹⁾ Voir sur cette question les derniers travaux de M. BRÜHL, *Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. VII, p. 1 et 140.

atomes qui constituent sa molécule. Cette somme doit être augmentée, dans certains cas, de coefficients dépendant de la nature des liaisons des atomes entre eux.

On trouvera dans le Tableau VI les valeurs de ces coefficients, obtenues en divisant par 1,8 les coefficients de réfraction déterminés par M. Landolt et M. Brühl.

TABLEAU VI.

Coefficients atomiques critiques.

Pour un atome de carbone [C] _x	1,35
» » d'hydrogène [H] _x	0,57
» » d'oxygène simplement lié [O'] _x ..	0,87
» » d'oxygène doublement lié [O''] _x ..	1,27
» » de chlore [Cl] _x	2,66
» » d'azote simplement lié [Az'] _x	1,60
» » d'azote triplement lié [Az'''] _x	1,86
» » de phosphore [P] _x	3,01
» » d'étain [Sn] _x	6,31
Pour une liaison éthylénique [=] _x	0,88
» » acétylénique [≡] _x	1,03

Remarques.— 1° La valeur 2,66 pour le chlore diffère de 3,27, nombre que j'ai indiqué précédemment. J'ai constaté, en effet, que les coefficients critiques déduits de l'expérience s'accordent beaucoup mieux avec la valeur 2,66. Ce fait doit être en relation avec le grand pouvoir dispersif du chlore mis en évidence par les travaux de M. Gladstone ⁽¹⁾ et tout particulièrement de M. Brühl ⁽²⁾. Il doit probablement en être de même avec le brome; c'est pourquoi j'ai jugé inutile de reproduire le coefficient atomique critique du brome, que j'avais indiqué précédemment.

2° Le coefficient atomique de l'étain est déduit de la valeur du coefficient critique du tétrachlorure d'étain par soustraction de quatre fois la valeur du chlore.

3° Le coefficient de l'azote triplement lié a été déduit de la valeur expérimentale pour le cyanogène 6,43, par soustraction

(¹) GLADSTONE, *Jahresberichte der Chemie*, p. 298; 1886.

(²) BRÜHL, *Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. VII, p. 140; 1891.

du double coefficient du carbone : 2,70. La différence 3,73, divisée par 2, a été regardée comme représentant le coefficient critique de l'azote triplement lié.

4° Le coefficient du phosphore est déduit de la réfraction spécifique du gaz hydrogène phosphoré PH_3 .

5° On a provisoirement laissé de côté les coefficients atomiques du fluor et du soufre, dont on ne peut encore fixer la valeur sur un assez grand nombre de mesures rigoureuses.

Au moyen de ces coefficients, on peut donc calculer la valeur approchée du coefficient critique d'un composé dont on connaît la formule moléculaire, et inversement.

Une simple comparaison entre la valeur observée et la valeur calculée du coefficient critique permet de fixer la grandeur moléculaire au point critique.

Exemples de calculs :

1° Coefficient critique de l'acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$,

Pour 4 atomes C	3,40
» 8 » H	4,56
» 1 » O'	0,87
» 1 » O''	1,27
	12,10

L'expérience a donné 12,0 et 12,7.

2° Coefficient critique de l'acétylène $\text{CH} \equiv \text{CH}$,

Pour 2 atomes C	2,70
» 2 » H	1,14
Pour 1 liaison acétylénique	1,03
	4,87

L'expérience a donné 4,6.

La première méthode décrite pour la détermination du poids moléculaire au point critique n'est pas applicable, avons-nous dit, aux corps de températures critiques très basses (azote, oxygène, oxyde de carbone). La seconde méthode n'étant, au fond, que la reproduction de la première sous une autre forme, il est naturel que les mêmes corps

doivent faire exception. Sauf cette réserve, elle paraît applicable à tous les corps dont on connaît les constantes critiques.

On trouvera, dans le Tableau VII, les valeurs du coefficient critique α , calculées et observées, d'un certain nombre de corps; tous possèdent, au point critique, la même grandeur moléculaire qu'à l'état de vapeur.

Considérons, par exemple, le cas du formiate de propyle, dont le coefficient critique déterminé par l'expérience est 12,5. Il est évident que la vraie grandeur moléculaire de ce corps au point critique est représentée par la formule $C^4H^8O^2$, qui donne $\alpha = 12,1$, tandis que la formule simple C^2H^7O exigerait 6,1, et la formule double 24,2.

TABLEAU VII.

Corps.	α	
	calculé.	observé.
Bioxyde d'azote AzO	2,5	2,5
Ammoniaque AzH^3	3,3	3,5 — 3,6
Méthane CH^4	3,6	3,5
Acide carbonique CO^2	3,9	3,9 — 4,2
Protoxyde d'azote Az^2O	4,1	4,1 — 4,2
Éthylène C^2H^4	5,9	5,6 — 4,2
Méthylamine CH^3AzH^2	5,8	5,9
Éthane C^2H^6	6,1	6,9
Diméthylamine $(CH^3)^2AzH$	8,3	7,8
Chlorure d'éthyle $C^2H^5.Cl$	8,8	8,4 — 8,7
Formiate d'éthyle $HCO^2C^2H^5$	9,6	10,2 — 10,3
Alcool propylique $C^3H^7.OH$	9,5	9,9 — 10,6
Chlorure de propyle $C^3H^7.Cl$	10,7	10,1
Triméthylamine $(CH^3)^3Az$	10,8	10,6
Alcool isobutylique $C^4H^7.OH$	10,8	11,1
Éther éthylique $(C^2H^5)^2O$	12,4	11,7 — 13,1
Tétrachlorure de carbone CCl^4	12,0	12,4
Valérianate de méthyle $C^4H^7CO^2CH^3$	17,1	18,4

Le calcul du coefficient critique au moyen de coefficients atomiques critiques présente une grande analogie

avec le calcul *a priori* des réfractions moléculaires, des volumes moléculaires, des constantes thermochimiques moléculaires, etc., au moyen de coefficients atomiques spéciaux.

Il en diffère cependant par un caractère essentiel. Toutes ces constantes ne sont pas, en effet, ce qu'on pourrait appeler de véritables constantes physiques, en ce sens qu'elles représentent toujours le produit d'une constante physique pure par le poids moléculaire du corps considéré. On doit donc s'attendre à ce que ce produit puisse être retrouvé par une sommation de coefficients atomiques convenablement choisis, bien que ce ne soit pas évident *a priori*.

Il en est tout autrement du coefficient critique, dont on peut aussi obtenir une valeur approchée par une sommation de coefficients atomiques, mais qui est bien une constante physique pure, absolument indépendante de toute hypothèse sur le poids moléculaire. C'est précisément pour cela que la comparaison entre la valeur calculée et la valeur observée permet de déterminer la grandeur moléculaire d'un corps au point critique.

IV. — CAS DES MÉLANGES.

La proportionnalité reconnue entre le coefficient critique et la réfraction moléculaire conduit très simplement, — nous l'avons vu, — à la notion des coefficients atomiques critiques.

En raison même de cette proportionnalité, il est vraisemblable d'admettre que les lois qui déterminent la réfraction moléculaire moyenne d'un mélange doivent s'appliquer au coefficient critique de ce mélange.

Or on sait que, M_1R_1 , M_2R_2 , M_3R_3 , ... étant les réfractions moléculaires de plusieurs corps formant un mélange à raison de n_1 , n_2 , n_3 , ... molécules de chacun

d'eux, la réfraction moléculaire moyenne est donnée par l'expression

$$\frac{n_1 M_1 R_1 + n_2 M_2 R_2 + n_3 M_3 R_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}$$

De telle sorte que, $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3, \dots$ étant les coefficients critiques de ces mêmes corps, mélangés dans les mêmes proportions, le coefficient critique du mélange sera égal à

$$\frac{n_1 \kappa_1 + n_2 \kappa_2 + n_3 \kappa_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}.$$

En d'autres termes, *le coefficient critique d'un mélange formé de plusieurs molécules de corps différents est très approximativement égal au coefficient critique moyen du mélange moléculaire.*

Pour le cas particulier où deux corps sont en présence, à raison d'une molécule de chacun d'eux, le coefficient critique du mélange serait $\frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2}$. Mais, si les deux corps sont susceptibles de se combiner molécule à molécule dans les conditions de température et de pression qui caractérisent le point critique, le coefficient critique serait alors très approximativement égal à $\kappa_1 + \kappa_2$, et cela en vertu de la loi de sommation des coefficients atomiques critiques.

On voit donc que la valeur du coefficient critique d'un mélange doit fournir un moyen de constater si un corps reste identique à lui-même au point critique. Car, si 1 molécule d'un composé se décompose en 2, 3, $\dots$, n molécules, la détermination expérimentale du coefficient critique conduira à une valeur qui sera 2, 3, $\dots$, n fois plus petite que celles qu'on peut calculer par les coefficients atomiques critiques. Au contraire, si 2, 3, $\dots$, n molécules d'un corps se condensent au point critique en une molécule d'un produit de polymérisation, le coefficient

critique déterminé par l'expérience sera 2, 3, . . . , n fois plus grand que celui de la molécule primitive calculé au moyen des coefficients atomiques critiques.

Lors donc que la valeur du coefficient critique d'un corps, donnée par l'expérience, s'écarte de la valeur calculée au point que la différence entre ces deux valeurs ne puisse plus être comprise dans les limites des erreurs d'observations (en moyenne 10 pour 100, au maximum 20 pour 100), ce doit être l'indice d'une modification survenue dans l'état chimique du corps au point critique.

Et, suivant le sens dans lequel se produit l'écart, on sera en droit d'affirmer qu'il y a condensation ou décomposition.

Comme ces règles approchées sont assez bien vérifiées, dans les quelques cas où l'on possède des données expérimentales précises, je ne crois pas inutile de les passer en revue.

I. *Mélange de 9 vol. CO^2 + 1 vol. air*, ou, ce qui revient au même, 45 vol. CO^2 + 4 vol. Az^2 + 1 vol. O^2 .

D'après M. Van der Waals, la température critique de ce mélange est 25° (ou 298° , comptée depuis le zéro absolu); la pression critique est de 77^{atm} , 5.

Or, si l'on adopte les valeurs moyennes suivantes des coefficients critiques des trois gaz dont est formé le mélange,

Acide carbonique, 4, 1; azote, 3, 7; oxygène, 3, 0,

on trouve, d'après les règles précédentes, que le coefficient critique du mélange, dans le cas où tous les corps seraient combinés, doit être égal à

45 fois le coefficient critique de CO^2 . . .	184,5
+4 fois » de Az^2 . . .	14,8
+1 fois » de O^2 . . .	3,0
	202,3

Si, au contraire, les 50 molécules ($45 + 4 + 1$) d'acide carbonique, d'azote et d'oxygène ne forment qu'un mélange, le coefficient critique de ce dernier doit être égal à $\frac{202,3}{50} = 4,0$.

L'expérience démontre que cette dernière hypothèse est seule juste, car les constantes critiques conduisent à la valeur de

$$\kappa = \frac{298}{77,5} = 3,8.$$

On serait arrivé au même résultat au moyen des coefficients atomiques critiques du Tableau VI. En effet, si les corps constituant le mélange se combinaient au point critique, ils formeraient un composé de la formule $C^{45}O^{92}Az^8$, dont le coefficient critique serait donné par la somme des coefficients atomiques, soit 192,5 :

45 [C] κ	63,75
92 [O"] κ	116,84
8 [Az"] κ	14,88
	192,47

Si, au contraire, il n'y a pas combinaison des corps au point critique, le coefficient critique du mélange des 50 molécules sera $\frac{192,5}{50} = 3,9$, chiffre parfaitement conforme à la valeur 3,8 donnée par l'expérience.

II. *Mélange de 7 vol. CO² + 3 vol. ClH.*

Le coefficient critique de CO² est 4,1 (valeur moyenne).

» de ClH est 3,7 »

S'il y a combinaison, le coefficient critique sera

$$7 \times 4,1 + 3 \times 3,7 = 40,8.$$

On arriverait à peu près au même résultat par les coefficients atomiques critiques du Tableau VI. Soit

2 [C] κ	9,45
14 [O"] κ	17,78
3 [Cl] κ	9,81
3 [H] κ	1,71
	38,75

Si, au contraire, l'acide carbonique et l'acide chlorhydrique ne se combinent pas au point critique, le coefficient critique du mélange des 10 molécules (7 CO² + 3 HCl) sera $\frac{40,8}{10}$ ou $\frac{38,75}{10}$, soit 4,1 à 3,9, suivant le mode de calcul.

C'est cette dernière hypothèse qui est juste; car, d'après les expériences de M. Van der Waals, on a

$$\theta = 31,6, \quad \pi = 90;$$

d'où l'on tire

$$z = \frac{273 - 31,6}{90} = 4,5.$$

III. *Mélange de* 63 mol. C^2H^5OH + 37 mol. $(C^2H^5)^2O$.

Le coefficient critique de C^2H^5OH est 8,0 (R Y.).

» $(C^2H^5)^2O$ est 13,1 (R Y.).

Si les deux corps se combinaient totalement, le coefficient critique serait

$$63 \times 8,0 + 37 \times 13,1 = 988,7.$$

Les coefficients atomiques du Tableau VI conduiraient à un résultat de même ordre, soit

274 [C] z.....	369,9
748 [H] z.....	426,4
100 [O'] z.....	87,0
	883,3

Mais, si l'éther et l'alcool restent simplement mélangés, le coefficient critique du mélange de ces 100 molécules (63 + 37) sera $\frac{988,7}{100} = 9,9$ ou $\frac{883,3}{100} = 8,8$, suivant le mode de calcul employé.

L'expérience vient confirmer cette dernière hypothèse, Ramsay et Young ayant, en effet, trouvé

$$\theta = 219,5 \quad \text{et} \quad \pi = 51,25;$$

d'où l'on déduit

$$z = \frac{273 + 219,5}{51,25} = 9,6.$$

IV. *Mélange de* 4 vol. Az^2 + 1 vol. O^2 (air atmosphérique).

Les coefficients critiques des deux gaz sont :

Pour l'oxygène. $z = 3,0$ (W.) et 3,0 (O.)

Pour l'azote. $z = 3,9$ (W.) et 3,6 (O.)

d'où l'on déduit pour le coefficient critique de l'air atmosphérique

$$z = \frac{4 \times 3,9 + 3,0}{5} = 3,7 \text{ (W.)}$$

ou

$$\alpha = \frac{1 \times 3,6 + 3,5}{5} = 3,5 \text{ (0.)}.$$

D'après des expériences de Wroblewski ⁽¹⁾, on a, pour l'air atmosphérique,

$$\theta = -141^{\circ} \quad \text{et} \quad \pi = 38^{\text{atm}};$$

d'où l'on déduit

$$\alpha = \frac{273 - 141}{38} = 3,5.$$

Les deux corps restent donc simplement mélangés au point critique.

V. *Chlorure de phosphonium*. — M. Ogier a constaté que l'acide chlorhydrique et l'hydrogène phosphoré se combinent sous pression pour donner du chlorure de phosphonium PH^4Cl . Il est facile de démontrer que cette combinaison n'existe plus, comme telle, au point critique.

En effet, si elle était stable, son coefficient critique serait alors

[P] α	3,01
4 [H] α	2,28
[Cl].....	3,27
	8,56

Si le corps est décomposé en $\text{PH}^3 + \text{HCl}$, c'est-à-dire en deux molécules, le coefficient critique sera égal à $\frac{8,56}{2} = 4,3$.

C'est à ce dernier chiffre que conduisent les expériences de M. Van t'Hoff, qui a trouvé

$$\theta = 50^{\circ},5, \quad \pi = 80^{\text{atm}},$$

$$\alpha = \frac{273 + 50,5}{80} = 4,0.$$

Le chlorure de phosphonium n'existe donc plus à la température critique, de même que l'on conclut à la décomposition totale de la vapeur de chlorure d'ammonium en $\text{AzH}^3 + \text{HCl}$, lorsqu'on trouve pour densité gazeuse 0,89, au lieu de 1,89, indiqué par la théorie.

(1) WROBLEWSKI, *Wien. Monatshefte*, t. IX, p. 1110.

V. — CAS EXCEPTIONNELS.

Jusqu'à présent, j'ai laissé de côté les corps qui font exception à la loi de proportionnalité entre le coefficient critique et le pouvoir réfringent moléculaire. Il importe de les passer scrupuleusement en revue et de voir jusqu'à quel point cette loi est infirmée.

Un premier groupe d'exceptions est constitué par les gaz les plus difficilement liquéfiables, oxygène, azote, oxyde de carbone; elles sont consignées dans le Tableau VIII.

TABLEAU VIII.

[Les réfractions moléculaires sont empruntées au Mémoire de M. Brühl qui les a calculées au moyen des données de Regnault et de M. Mascart.]

Corps.	273 + θ .	π .	κ .	Observateurs.	M. R. Raie D.	f .
Oxygène O ²	155	50	3,0	W. O.	4,03	1,3
Azote Az ²	127	35	3,6	O.	4,42	1,2
»	126,6	32,5	3,9	W.	»	1,1
Oxyde de carbone CO.	133,5	35,5	3,8	O.	4,99	1,3
»	131,9	35,9	3,7	W.	»	1,4

On remarquera seulement que les réfractions moléculaires sont généralement déterminées à la température ordinaire, soit, pour ces trois corps, à 120°-150° en dessus de leur température critique.

Pour tous les corps, figurant dans les Tableaux II, III et IV, cette détermination est faite, ou dans le voisinage de la température critique, ou à une température notablement inférieure. On peut donc se demander si la quantité $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$ reste bien identique à elle-même dans d'aussi grands intervalles de température.

Viennent ensuite, dans un deuxième groupe (Tableau IX), un certain nombre d'exceptions attribuables vraisemblablement à plusieurs causes.

TABLEAU IX.

[Les réfractions moléculaires de CCl^4 et de SnCl^4 sont déduites des observations de M. Haagen (*Pogg. Ann.*, t. CXXXI, p. 117; 1867); celle de H^2S , du Mémoire de M. Bleckrode déjà cité; celle de Cl^2 , du Mémoire de M. Brühl. Les autres réfractions moléculaires sont empruntées au Mémoire de M. Landolt. Toutes ces constantes optiques sont relatives à une radiation de la longueur d'onde infinie, excepté en ce qui concerne H^2S (lumière blanche) et Cl^2 (raie D du sodium)].

Corps.	$273 + \theta$.	π .	n .	Observa- teurs.	MR.	f .
Éthylamine $\text{C}^2\text{H}^5\text{AzH}^2$	450	66	6,8	V.C.	14,87	2,2
Benzène C^6H^6	633,8	44,7	14,2	Y.	24,99	2,1
Chloroforme CHCl^3	553,0	54,9	9,7	Sj.	20,85	2,2
*Hydrogène sulfuré H^2S	372	92,0	4,1	D.	8,91 (jour)	2,2
*Formiate d'isobutyle $\text{HCO}^2\text{C}^3\text{H}^9$.	551	38,3	14,4	N.	30,67	2,1
**Tétrachlorure de carbone CCl^4 .	556,2	45,0	12,4	Y.	25,82	2,1
**Tétrachlorure d'étain SnCl^4 ...	591,7	37,0	16,0	Y.	33,36	2,1
*Chlorure d'éthylène $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$...	561,4	53,0	10,6	N.	20,49	2,4
*Chlorure d'éthylidène $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$.	523	50	10,5	N.	20,64	2,5
**Chlore Cl^2	414	83,9	4,9	D.	11,56 (raie D)	2,3
**Sulfure de carbone CS^2	544,8	74,7	7,3	Sj.	17,91	2,4
» » 	550,7	78,1	7,0	H.	»	2,6
» » 	546,1	72,9	7,5	B.	»	2,4

Quelques-uns de ces composés, marqués du signe *, attaquent le mercure ou subissent un commencement de décomposition lorsqu'on les porte à l'état critique. Ce dernier fait a été constaté et indiqué par Nadesjdine pour le formiate d'isobutyle et les chlorures d'éthylène et d'éthylidène; cependant, pour ces deux chlorures, les écarts pourraient aussi provenir de leur caractère dispersif.

D'autres corps, désignés par le signe **, attaquent aussi le mercure. Les observations de M. Young et celles de

M. Battelli ont été faites de façon à éviter cette cause d'erreur. La valeur élevée de f est, dans ce cas, évidemment attribuable au fait que tous ces composés sont fortement dispersifs. Il en est probablement de même du chloroforme.

Bien que le chlore attaque le mercure, même à froid, ses constantes critiques sont peut-être assez exactement déterminées, attendu que la tension de vapeur des chlorures de mercure doit être négligeable à la température critique du chlore. Encore, ici, la valeur 2,3 de f doit avoir pour cause l'insuffisance de la formule de Cauchy pour la dispersion ⁽¹⁾.

Seuls, deux composés, l'éthylamine et le benzène, conduisent à des valeurs de f trop élevées pour pouvoir les attribuer aux causes d'erreur déjà invoquées. Il faut cependant noter que les écarts de f (0,2 et 0,1) sur la valeur limite 2,0 sont de l'ordre de l'incertitude sur la détermination expérimentale du coefficient critique.

Dans un dernier groupe enfin, il faut faire rentrer deux exceptions assez singulières, dues à l'eau et à l'alcool méthylique : ces deux corps conduisent aux valeurs suivantes de f , en prenant pour réfractions moléculaires les nombres consignés dans le Mémoire de M. Landolt, relatifs à un rayon de longueur d'onde infinie.

TABLEAU X.

Corps.	$273 + \theta$.	π .	α .	Observa- teurs.	MR.	f .
Eau H ² O	637,3	194,6	3,3	B.	3,62	1,1
»	638	200	3,2	C. C.	»	1,1
Al. méthylique CH ³ OH.	506	69,7	7,3	N.	8,01	1,1
»	505,8	72,9	6,9	H.	»	1,2
»	613,0	78,5	6,5	RY.	»	1,2

⁽¹⁾ Dans la publication que j'ai faite aux *Annales de Chimie et de Physique*, c'est par erreur que l'on a indiqué pour le chlore $\alpha = 3,4$ et $f = 3,4$.

Si l'on se reporte aux règles posées précédemment, on verra qu'il suffit de doubler les poids moléculaires des deux corps pour doubler les valeurs de MR , et arriver ainsi à des valeurs de f (2,2 pour CH^3OH et pour H^2O), assez voisines des valeurs normales, trouvées précédemment. On serait ainsi amené à admettre que l'eau et l'alcool méthylique conservent au point critique le poids moléculaire double qui caractérise ces deux corps, lorsqu'on les étudie à basse température par la méthode cryoscopique de M. Raoult.

En résumé, les trois gaz oxygène, azote et oxyde de carbone conduisent seuls à des valeurs de f trop faibles dont il est encore difficile de rendre compte avec la formule de M. Van der Waals. Tous les autres cas exceptionnels sont susceptibles de recevoir une interprétation plausible, parfaitement conforme aux règles qui ont été développées plus haut.

La formule de M. Sarrau permet au contraire de se faire une idée plus nette de l'anomalie des trois gaz difficilement liquéfiables.

On démontre, en effet, que l'équation de M. Sarrau conduit à la valeur suivante du coefficient critique

$$\frac{273 + \theta}{\pi} = 8,273 (\alpha + \beta),$$

α étant le covolume et β un volume auxiliaire qui intervient dans l'évaluation de la pression interne (1).

Si la réfraction moléculaire est proportionnelle au covolume α , on aura, en désignant par m une constante

$$\alpha = m MR \quad \text{et} \quad z = 8,273 (m MR + \beta).$$

(1) Dans ma publication aux *Annales de Chimie et de Physique*, j'avais pensé que l'on pouvait négliger β ou le regarder comme proportionnel à α . Cette hypothèse est trop absolue; elle ne paraît pas se vérifier dans le cas de l'acide carbonique et de l'azote.

Tant que le terme mMR l'emportera de beaucoup sur β , le coefficient critique restera toujours très approximativement proportionnel à la réfraction moléculaire. Il en serait de même aussi tant que le rapport de ces deux quantités variera peu.

Mais, si le rapport change considérablement, cette proportionnalité entre le coefficient critique et la réfraction moléculaire n'aura plus lieu.

Le même raisonnement pourrait se faire si l'on avait $\beta = nMR$.

On voit donc qu'avec l'équation de M. Sarrau l'anomalie des trois gaz difficilement liquéfiables apparaît comme une conséquence possible, sinon nécessaire, de cette équation.

Il y aurait certainement un grand intérêt à déterminer quelle relation existe entre la réfraction moléculaire et les constantes α et β . On ne possède malheureusement pas encore de données suffisantes pour résoudre ce problème. A défaut, on peut cependant tirer de l'équation de M. Sarrau une nouvelle méthode pour la détermination du poids moléculaire au point critique. Cette méthode est établie en faisant abstraction de la réfraction moléculaire; il suffit d'introduire une seule hypothèse qui paraît d'accord avec les faits. Ces développements feront l'objet du Chapitre suivant.

VI. — MÉTHODE DU COEFFICIENT CRITIQUE ET DE LA DENSITÉ CRITIQUE.

Si les lois de Mariotte et de Gay-Lussac étaient encore exactes au point critique, on aurait la relation suivante entre les éléments critiques π (pression), φ (volume) et $\Theta = 273 + \theta$ (température absolue) :

$$(1) \quad \pi\varphi = \frac{1}{273}\Theta.$$

On pourrait, par conséquent, ramener la densité critique à 0° et à 1^{atm} par la formule bien connue des den-

sités de vapeur et trouver ainsi une valeur égale à $\frac{M}{28,87}$:

$$d = \frac{P(1 + \alpha\theta)}{0,001293 \varphi \pi} = \frac{M}{28,87},$$

ou, en observant que, si p est le poids de la substance (en grammes) et φ son volume à l'état critique (en centimètres cubes), on a $\frac{P}{\varphi} = \delta$, δ étant la densité critique par rapport à l'eau à 4° :

$$(2) \quad \frac{\delta\theta}{273 \times 0,001293 \times \pi} = \frac{M}{28,87}.$$

Mais l'expérience nous apprend que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ne sont pas applicables au point critique, et M. Van der Waals (1) a démontré que, dans cet état, la formule (1) doit être remplacée par

$$(3) \quad \frac{\pi \varphi}{(1 + \alpha)(1 - b)} = \frac{3}{8} \frac{1}{273} \theta \quad \text{ou, si } R = (1 + \alpha)(1 - b),$$

$$\pi \left(\frac{8}{3R} \varphi \right) = \frac{1}{273} \theta.$$

La comparaison des formules (1) et (3) démontre que le volume critique est, en réalité, plus petit que ne le demandent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac : la densité critique sera donc plus grande; il faudra la multiplier par un facteur égal à $\frac{8}{3R}$, de sorte que, en divisant le premier membre de l'équation (2) par $\frac{8}{3R}$, la valeur obtenue devrait être rigoureusement égale à $M : 28,87$:

$$(4) \quad \frac{3R}{8} \frac{\delta\theta}{273 \times 0,001293 \times \pi} = \frac{M}{28,87}.$$

En pratique, on peut poser pour une première approximation $R = 1$ sans commettre une erreur supérieure à $\frac{1}{200}$ ou à $\frac{1}{300}$. L'expression (4) devient ainsi

$$(4) \quad \frac{3}{8} \frac{\delta\theta}{273 \times 0,001293 \times \pi} = \frac{M}{28,87}.$$

(1) J.-D. VAN DER WAALS, *Continuität* (1881), p. 95.

De fait, diverses données tirées des expériences anciennes de Cagniard de la Tour semblent confirmer l'exactitude de la relation (4) ⁽¹⁾.

Il n'en est plus ainsi, si l'on utilise pour ces vérifications les données beaucoup plus précises des expériences modernes. On constate alors que les densités diffèrent d'autant plus des densités théoriques ($M : 28,27$) que la température critique est elle-même plus élevée. Cela ressort nettement des quelques nombres consignés dans le Tableau suivant :

TABLEAU XI ⁽²⁾.

Corps.	d [valeur calculée par la formule (4)].	Théorie = $\frac{M}{28,87}$.	$273 + \theta$.
Éthylène	1,2-1,0	1,0	283
Anhydride carbonique.	2,0	1,5	304
Anhydride sulfureux..	3,0	2,2	428
Éther éthylique.....	3,4	2,6	467
Alcool éthylique.....	2,4	1,6	517
Benzène.....	4,4	2,8	561,5
Chlorobenzène.....	6,5	3,9	633

La simple inspection de ces résultats démontre que le facteur $\frac{8}{3R}$, au lieu de rester à peu près constant, quel que soit le corps considéré, augmente en même temps que la température critique s'élève ⁽³⁾. L'équation de M. Van der Waals, suffisamment approchée dans un si grand nombre de cas, se trouve donc en défaut lorsqu'il s'agit de calculer la densité critique. L'expérience nous apprend qu'il

(1) VAN DER WAALS, *loc. cit.*, p. 95-96.

(2) Les éléments numériques servant au calcul de d , soit température, pression et volume critiques, se trouvent donnés plus loin.

(3) Nadesjdine (*F. Exner Repertorium*, p. 708; 1887) avait déjà constaté que les densités critiques réelles ne correspondent pas aux exigences de la formule de M. Van der Waals, mais bien à celles de Clausius.

faut faire du facteur $\frac{8}{3R}$ une fonction de la température critique.

Appliquons donc au même cas l'équation de M. Sarrau⁽¹⁾. On a

$$\frac{\Theta}{\pi} = 8,273\gamma, \quad \gamma = \frac{1}{\varphi} \left(\varphi - \alpha \right)$$

de sorte que

$$\frac{\Theta}{\pi\varphi} = 4 \left(1 - \frac{\alpha}{\varphi} \right) 273,$$

Mais

$$\varphi = 3\alpha + 2\beta,$$

donc

$$1 - \frac{\alpha}{\varphi} = \frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \frac{\alpha}{2}}, \quad \pi \left(4 \frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \frac{\alpha}{2}} \varphi \right) = \frac{1}{273} \Theta.$$

Le facteur $\frac{8}{3R}$ de l'équation de M. Van der Waals se trouve donc remplacé, dans l'équation de M. Sarrau, par $4 \frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \frac{\alpha}{2}}$. Rien ne nous indique ici que ce facteur doive être le même pour tous les corps⁽²⁾.

(¹) SARRAU, *Comptes rendus*, t. CI, p. 946.

(²) Voici les valeurs obtenues pour $\frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \frac{\alpha}{2}}$ avec les données de

M. Sarrau (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 637, 718 et 845; t. CI, p. 941, année 1890, avril):

	$\frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \frac{\alpha}{2}}$
Azote.....	0,74
Anhydride carbonique....	0,80
Oxygène.....	0,78
Méthane.....	0,78
Éthylène.....	0,86

Ces nombres oscillent sensiblement autour d'une moyenne 0,79, ce qui conduit pour le facteur F à la valeur $4 \times 0,79 = 3,16$, supérieure

Désignons d'une manière générale par F ce facteur $\left(\frac{8}{3R} \right.$ d'après M. Van der Waals, $4 \frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \frac{\alpha}{2}}$ d'après M. Sarrau $\left. \right)$. En examinant comment il varie en fonction

de la température critique, j'ai reconnu qu'il peut être représenté, pour une première approximation, par une fonction linéaire de la température critique du corps considéré :

$$(5) \quad F = A(1 + B\theta)$$

et cela avec une exactitude suffisante pour que les valeurs calculées de la densité critique, ramenée à 0° et à 1 atmosphère, concordent avec les valeurs théoriques dans la mesure de la précision des observations.

Les valeurs des constantes A et B ont été déterminées au moyen des données expérimentales relatives à l'azote et à l'iodobenzène, deux composés dont les températures critiques absolues sont assez éloignées : 127° et 721° .

Azote. — D'après les calculs de M. Sarrau, on a pour l'azote

$$\alpha = 0,001276, \quad \beta = 0,000546,$$

d'où l'on déduit

$$F_1 = \frac{4(\alpha + \beta)}{\alpha + \beta + \frac{\alpha}{2}} = 2,963.$$

Iodobenzène. — Les déterminations de M. Young sont applicables à la formule (4), qui, dans ce cas, doit se mettre

à celle de $\frac{8}{3R} = 2,67$. La quantité $\frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \frac{\alpha}{2}}$ augmente cependant avec

la température critique. Ainsi, pour l'iodobenzène, on a

$$\frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \frac{\alpha}{2}} = 1,01.$$

sous la forme suivante, en posant au préalable $F_2 = \frac{8}{3R}$,

$$F_2 = \frac{28,87}{273 \times 0,001293} \frac{\delta\theta}{\pi M}.$$

Or on a, d'après M. Young (1),

$$\delta = \frac{p}{\varphi} = \frac{1}{1,46}, \quad \theta = 721, \quad \pi = \frac{33962^{\text{atm}}}{760}, \quad M = 204.$$

Par suite,

$$F_2 = 4,431.$$

Les coefficients A et B se déduisent aisément des valeurs F_1 et F_2 , ainsi que de $\Theta_1 = 127^\circ$ et $\Theta_2 = 721^\circ$:

$$B = \frac{F_2 - F_1}{F_1\Theta_2 - F_2\Theta_1}, \quad A = \frac{F_1}{1 + B\Theta_1},$$

$$\log B = 4,9706, \quad \log A = 0,4230,$$

$$B = 0,000935, \quad A = 2,648 \text{ (2)}.$$

Il ne reste plus qu'à remplacer dans l'expression

$$d = \frac{\delta \times \theta}{273 \times 0,001293 \times \pi \times F}$$

la quantité F par sa valeur $F = A(1 + B\theta)$.

On obtient ainsi la *densité critique ramenée à 0° et à 1 atmosphère* donnée par l'expression

$$d = \frac{1}{2,648 \times 273 \times 0,001293} \frac{\delta \times \theta}{\pi(1 + 0,000935\theta)};$$

toutes réductions numériques faites, il vient en nombres ronds

$$(6) \quad d = 1146 \frac{\delta\theta}{\pi(1070 + \theta)}.$$

(1) S. YOUNG, *Chem. Soc.*, t. LV, p. 517 et 518; 1890.

(2) La manière sommaire dont se trouvent déterminés A et B montre bien que les valeurs obtenues ne peuvent être définitives. Le choix de deux corps de températures critiques aussi éloignées que possible, comme l'azote et l'iodobenzène, était indiqué; sinon l'incertitude sur A et B aurait été trop grande.

La valeur de d calculée au moyen de cette formule doit être égale au poids moléculaire divisé par 28,87, soit à la densité de vapeur théorique. C'est un nouveau moyen de contrôler le poids moléculaire à l'état critique.

De fait, l'expérience confirme ces prévisions. Ainsi que cela résulte des nombres consignés dans les Tableaux XII et XIII, la formule (6) conduit à des valeurs de d qui ne diffèrent de $M : 28,87$ que dans les limites des erreurs d'expérience. On sait en effet que l'incertitude sur le rapport $\theta : \pi$ peut atteindre les 10 pour 100 de sa valeur.

TABLEAU XII (1).

<i>Anhydride carbonique</i> :	
(a) $\theta = + 31^{\circ}$, $\pi = 77^{\text{atm}}$ (Andrews).	
$\delta = 0,45$ (Cailletet et Mathias).	
$d = 1,5$, Théorie = 1,5 pour CO^2 .	
»	(b) $\theta = + 31^{\circ}$, $\pi = 73^{\text{atm}}$ (Andrews).
	$\delta = 0,45$ (Cailletet et Mathias).
$d = 1,6$, Théorie = 1,5 pour CO^2 .	
<i>Protoxyde d'azote</i> :	
$\theta = + 36^{\circ}$, $\pi = 73^{\text{atm}}$ (Janssen).	
$\delta = 0,41$ (Cailletet et Mathias).	
$d = 1,4$, Théorie = 1,5 pour Az^2O .	
<i>Éthylène</i> :	
(a) $\theta = + 10^{\circ}$, $\pi = 51^{\text{atm}}$ (Dewar).	
$\delta = 0,21$ (Cailletet et Mathias).	
$d = 0,99$ Théorie = 0,97 pour C^2H^4 .	

(1) On rappelle que la densité critique δ est le poids en grammes de un centimètre cube du corps au point critique. MM. Cailletet et Mathias ont donné, dans leurs Mémoires, cette quantité toute calculée. MM. Ramsay et Young désignent sous le nom de *volume critique* le volume de un gramme au point critique, ce volume étant exprimé en centimètres cubes. Dans ce cas $\delta = \frac{1}{v}$. Enfin Naudesjdine désignait sous le nom de *volume critique* le volume occupé au point critique rapporté au volume du liquide à 0° comme unité. Pour les liquides, le poids d'un centimètre cube à 0° est égal à d_0 ; donc on aura $\delta = \frac{d_0}{v}$.

Éthylène : (b) $\theta = + 9^\circ$, $\pi = 58^{\text{atm}}$ (Van der Waals).

$$\delta = 0,21.$$

$$d = 0,87, \quad \text{Théorie} = 97 \text{ pour } \text{C}^2\text{H}^4.$$

Anhydride sulfureux : $\theta = + 155^\circ$, $\pi = 78^{\text{atm}}$, 9 (Sajotschewski).

$$\delta = 0,52 \quad (\text{Cailletet et Mathias}).$$

$$d = 2,2, \quad \text{Théorie} = 2,2 \text{ pour } \text{SO}^2.$$

Oxyde de méthyle-éthyle : $\theta = + 168^\circ$, $\pi = 46^{\text{atm}}$, 3 (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,7708}{2,51} \quad \text{»}$$

$$d = 2,2, \quad \text{Théorie} = 2,1 \text{ pour } \text{C}^3\text{H}^8\text{O}.$$

Éther éthylique : (a) $\theta = + 194^\circ$, $\pi = 35^{\text{atm}}$, 6 (Ramsay et Young).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{4,06} \quad \text{»}$$

$$d = 2,5, \quad \text{Théorie} = 2,6 \text{ pour } \text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}.$$

(b) $\theta = + 197^\circ$, $\pi = 35^{\text{atm}}$, 8 (Battelli).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{4,8} \quad \text{»}$$

$$d = 2,0, \quad \text{Théorie} = 2,6 \text{ pour } \text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}.$$

Alcool éthylique : (a) $\theta = + 244^\circ$, $\pi = 62^{\text{atm}}$, 8 (Ramsay et Young).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{3,5} \quad \text{»}$$

$$d = 1,7, \quad \text{Théorie} = 1,6 \text{ pour } \text{C}^2\text{H}^6\text{O}.$$

» (b) $\theta = + 234^\circ$, $\pi = 64^{\text{atm}}$, 5 (Hannay).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{3,5} \quad (\text{Ramsay et Young}).$$

$$d = 1,6, \quad \text{Théorie} = 1,6 \text{ pour } \text{C}^2\text{H}^6\text{O}.$$

Chlorure d'éthylidène : $\theta = + 250^\circ$, $\pi = 50^{\text{atm}}$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1,174}{2,80} \quad \text{»}$$

$$d = 3,2, \quad \text{Théorie} = 3,4 \text{ pour } \text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2.$$

Alcool propylique normal : $\theta = + 264^\circ$, $\pi = 50^{\text{atm}}$ (Ramsay et Young).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{3,0} \quad \text{»}$$

$$d = 2,0, \quad \text{Théorie} = 2,1 \text{ pour } \text{C}^3\text{H}^8\text{O}.$$

Formiate d'éthyle : $\theta = + 233^\circ$, $\pi = 49^{\text{atm}}$, 2 (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,9015}{2,86} \quad \text{»}$$

$$d = 2,1, \quad \text{Théorie} = 2,6 \text{ pour } \text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2.$$

Formiate de propyle : $\theta = +261^{\circ}$, $\pi = 42^{\text{atm}}, 7$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,8940}{2,93} \quad "$$

$d = 2,7$, Théorie = 3,0 pour $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^2$.

Formiate d'isobutyle : $\theta = +278^{\circ}$, $\pi = 38^{\text{atm}}, 3$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,8637}{3,00} \quad "$$

$d = 2,9$, Théorie = 3,5 pour $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}$.

Acétate de méthyle : $\theta = +233^{\circ}$, $\pi = 47^{\text{atm}}, 5$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,9294}{2,90} \quad "$$

$d = 2,5$, Théorie = 2,6 pour $\text{C}^2\text{H}^8\text{O}^2$.

Acétate d'éthyle : $\theta = +249^{\circ}, 5$, $\pi = 39^{\text{atm}}, 7$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,8979}{3,00} \quad "$$

$d = 2,8$, Théorie = 3,0 pour $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^2$.

Acétate de propyle : $\theta = +276^{\circ}$, $\pi = 34^{\text{atm}}, 8$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,8866}{3,06} \quad "$$

$d = 3,2$, Théorie = 3,5 pour $\text{C}^3\text{H}^{10}\text{O}^2$.

Acétate d'isobutyle : $\theta = +288^{\circ}$, $\pi = 31^{\text{atm}}, 4$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,8709}{3,10} \quad "$$

$d = 3,5$, Théorie = 4,0 pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2$.

Propionate de méthyle : $\theta = +256^{\circ}$, $\pi = 39^{\text{atm}}, 9$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,9113}{3,05} \quad "$$

$d = 2,8$, Théorie = 3,0 pour $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^2$.

Propionate d'éthyle : $\theta = +272^{\circ}$, $\pi = 34^{\text{atm}}, 6$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,8915}{3,12} \quad "$$

$d = 3,1$, Théorie = 3,5 pour $\text{C}^3\text{H}^{10}\text{O}^2$.

Butyrate de méthyle : $\theta = +278^{\circ}$, $\pi = 30^{\text{atm}}, 2$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,871}{3,08} \quad "$$

$d = 3,8$, Théorie = 3,5 pour $\text{C}^3\text{H}^{10}\text{O}^2$.

Butyrate d'éthyle : $\theta = +293^{\circ}$, $\pi = 30^{\text{atm}}, 2$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,8779}{3,18} \quad »$$

$d = 3,6$, Théorie = 4,0 pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2$.

Isobutyrate d'éthyle : $\theta = +280^{\circ}$, $\pi = 30^{\text{atm}}, 1$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,8685}{3,15} \quad »$$

$d = 3,6$, Théorie = 4,0 pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2$.

Valérianate de méthyle : $\theta = +294^{\circ}$, $\pi = 31^{\text{atm}}, 5$ (Nadesjdine).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,8787}{3,15} \quad »$$

$d = 3,5$, Théorie = 4,0 pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2$.

Benzène : $\theta = +288^{\circ}, 5$ $\pi = 47^{\text{atm}}, 89$ (S. Young).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{2,82} \quad »$$

$d = 2,9$, Théorie = 2,7 pour C^6H^6 .

Fluorobenzène : $\theta = +287^{\circ}$, $\pi = 44^{\text{atm}}, 6$ (S. Young).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{2,43} \quad »$$

$d = 3,6$, Théorie = 3,3 pour $\text{C}^6\text{H}^8\text{F}$.

Chlorobenzène : $\theta = +360^{\circ}$, $\pi = 44^{\text{atm}}, 7$ (S. Young).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{2,33} \quad »$$

$d = 4,1$, Théorie = 3,9 pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}$.

Iodobenzène : $\theta = +448^{\circ}$, $\pi = 44^{\text{atm}}, 7$ (S. Young) ⁽¹⁾.

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{1,46} \quad »$$

$d = 7,1$, Théorie = 7,1 pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{J}$.

Hydrogène : $\theta = -240^{\circ}$, $\pi = 13^{\text{atm}}, 3$ (Wroblewski) ⁽¹⁾.

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{0,00008988}{0,00335} \quad »$$

$d = 0,068$, Théorie = 0,069 pour H^2 .

Sulfure de carbone : $\theta = +273^{\circ}$, $\pi = 72^{\text{atm}}, 9$ (Battelli).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{2,65}.$$

$d = 2,0$, Théorie = 2,7 pour CS^2 .

(1) Déterminations indirectes.

Le Tableau suivant donne le résumé de ces divers résultats :

TABLEAU XIII.

Corps.	Densité critique ramenée à 0° et à 1 ^{atm} .	Densité théorique M : 28,87.
Hydrogène	0,068	0,069
Éthylène	0,99 — 0,87	0,97
Anhydride carbonique.....	1,5 — 1,6	1,5
Protoxyde d'azote	1,4	1,5
Anhydride sulfureux.....	2,2	2,2
Oxyde de méthyl-éthyle.....	2,2	2,1
Éther éthylique.....	2,5 — 2,0	2,6
Alcool éthylique	1,7 — 1,6	1,6
Chlorure d'éthylidène.....	3,2	3,4
Alcool propylique normal.....	2,0	2,1
Formiate d'éthyle.....	2,4	2,6
» de propyle	2,7	3,0
» d'isobutyle*	2,9	3,5
Acétate de méthyle.....	2,5	2,6
» d'éthyle.....	2,8	3,0
» de propyle	3,2	3,5
» d'isobutyle*	3,5	4,0
Propionate de méthyle.....	2,8	3,0
» d'éthyle.....	3,1	3,5
Butyrate de méthyle*	3,8	3,5
» d'éthyle.....	3,6	4,0
Isobutyrate d'éthyle.....	3,6	4,0
Valérianate de méthyle*	3,5	4,0
Benzène.....	2,9	2,7
Fluorobenzène.....	3,6	3,3
Chlorobenzène.....	4,1	3,9
Iodobenzène.....	7,1	7,1
Sulfure de carbone.....	2,0	2,7

De tous ces corps, ceux qui conduisent aux plus grands écarts entre la densité théorique et la densité critique ramenée à 0° et à 1^{atm} sont les éthers des acides gras et le sulfure de carbone (¹). Pour plusieurs d'entre eux (dont les

(¹) Il faut remarquer que les volumes critiques mesurés par M. Bat-

noms sont accompagnés du signe *), Nadesjdine a constaté un commencement de décomposition au point critique. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que les densités critiques de ces corps aient une tendance à devenir anormales. On se trouve, en effet, dans un cas tout à fait semblable à celui où l'on déterminerait la densité de vapeur d'une substance se décomposant partiellement pendant la distillation.

Enfin il est essentiel de constater que les résultats donnés par la formule (6) ne peuvent être attribués à une coïncidence fortuite, attendu que les éléments numériques entrant dans cette formule varient dans des rapports assez considérables, soit le rapport de 1 à 22, pour les températures critiques absolues, et celui de 1 à 102 pour les poids moléculaires.

De tout ce qui précède on peut donc conclure que *la densité critique ramenée à 0° et à 1^{atm}, telle qu'elle est donnée par la formule (6), fournit un moyen de déterminer le poids moléculaire au point critique, moyen absolument comparable à la méthode des densités de vapeur.*

APPLICATIONS.

I. Si l'on se reporte aux développements donnés au début de ce travail, la conséquence immédiate à tirer des résultats ci-dessus, c'est que les expressions

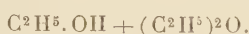
$$\frac{8}{3} \frac{1}{(1+a)(1-b)} \text{ dans l'équation de M. Van der Waals.}$$

$$4 \frac{\alpha + \beta}{\alpha + \beta + \frac{\gamma}{2}} \text{ dans l'équation de M. Sarrau}$$

telli sont plus grands que ceux indiqués par d'autres observateurs. Je ne sais pas à quoi il faut attribuer cette différence.

	Volumes critiques.	
Éther éthylique.....	4 ^{cc} ,8 B.	4 ^{cc} ,06 R.Y.
Eau.....	4 ^{cc} ,81 B.	2 ^{cc} ,33 N.

le nombre 2,0. L'accord est très satisfaisant, surtout lorsque l'on considère que, si les deux corps étaient susceptibles de se combiner, la densité théorique devrait être 4,2 pour la combinaison la plus simple



III. La détermination du poids moléculaire de l'eau et de l'alcool méthylique au point critique est certainement une des applications les plus intéressantes à faire de la formule (6). Les éléments critiques de ces deux composés conduisent aux résultats suivants :

TABLEAU XIV.

Eau : (a) $\theta = + 368^\circ$, $\pi = 200^{\text{atm}}$ (Gailletet et Collardeau).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{2,33} \quad (\text{Nadesjdine}).$$

$$d = 0,92.$$

» (b) $\theta = + 364^\circ$, $\pi = 194^{\text{atm}},6$ (Battelli).

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{4,81},$$

$$d = 0,46.$$

Alcool méthylique : (a) $\theta = + 240^\circ$, $\pi = 78^{\text{atm}},5$ (Ramsay

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{2,7} \quad \text{et} \quad \text{Young}).$$

$$d = 1,8.$$

» (b) $\theta = + 233^\circ$, $\pi = 69^{\text{atm}},7$ (Nadesjdine),

$$\delta = \frac{P}{\varphi} = \frac{1}{2,7} \quad (\text{Ramsay et Young}).$$

$$d = 2,0.$$

En résumé,

Corps.	Densité critique ramenée	
	à 0° et à 1^{atm} .	
Eau	0,46 — 0,94	Théorie = M : 28,87.
		{ 0,62 pour H^2O ,
		{ 1,25 pour H^3O^2 ,
Alcool méthylique	1,8 — 2,0	{ 1,1 pour CH^4O ,
		{ 2,2 pour $\text{C}^2\text{H}^8\text{O}^2$.

Les valeurs très différentes trouvées pour le volume critique de l'eau par Nadesjdine, d'une part, et par M. Battelli, d'autre part, ne permettent pas de se prononcer définitivement sur la grandeur moléculaire de ce composé à l'état critique. Pour l'alcool méthylique, les résultats sont en faveur de l'hypothèse d'une molécule double, et cela, en confirmation des résultats relatés plus haut. Au premier abord, on pourrait se demander avec raison si l'anomalie propre à l'alcool méthylique n'est pas de celles que l'on a si souvent constatées chez les premiers termes des séries homologues. Il n'est donc pas inutile de rappeler que plusieurs corps représentant les premiers termes d'autres séries, tels que :

Le méthane.....	CH_4
Le chlorure de méthyle...	CH_3Cl
La méthylamine.....	$\text{CH}_3.\text{AzH}_2$

se comportent, au point critique, d'une façon absolument normale, ainsi que cela résulte des rapports entre le coefficient critique et la réfraction moléculaire.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

On vient de décrire trois méthodes susceptibles de donner la grandeur moléculaire d'un corps au point critique. Résumons rapidement les principes sur lesquels elles s'appuient.

1^o J'ai établi, en premier lieu, que la réfraction moléculaire et le coefficient critique sont des quantités approximativement proportionnelles entre elles. Cela résulte d'un grand nombre de vérifications expérimentales relatées au cours de ce Mémoire. Cela résulte, en outre, au point de vue théorique, des idées émises par Maxwell, Clausius, MM. Van der Waals et F. Exner.

2^o En toute rigueur, cette relation ne peut être vraie

que si la réfraction moléculaire a été ramenée à une radiation de longueur d'onde infinie, ce qui cesse d'être possible, avec les formules de dispersion actuelles, lorsqu'on a affaire à des composés très dispersifs.

3° Indépendamment de cette première restriction, il convient d'en faire une seconde relative aux trois composés de températures critiques très basses. Cette anomalie peut se concevoir comme une conséquence possible de la formule de M. Sarrau, qui, on le sait, serre de beaucoup plus près les phénomènes que la formule de M. Van der Waals.

4° Ces deux réserves faites, on peut calculer le poids moléculaire d'un corps au point critique par la formule

$$M = 1,8 \frac{R}{R_c}.$$

5° J'ai montré ensuite qu'on pouvait calculer le coefficient critique d'un composé au moyen de coefficients atomiques spéciaux dont j'ai indiqué les valeurs. Ce calcul permet de vérifier la grandeur moléculaire au point critique, abstraction faite de la connaissance de la réfraction spécifique. Les deux réserves ci-dessus s'appliquent aussi à cette seconde méthode.

6° J'ai étudié ensuite le coefficient critique des mélanges; j'ai montré les lois auxquelles il devait être astreint en m'appuyant sur les analogies relatives aux réfractions moléculaires moyennes.

7° J'ai soigneusement passé en revue les cas exceptionnels et montré qu'ils se produisent toujours lorsque les corps sont fortement dispersifs ou lorsque la température critique est très basse.

8° J'ai attiré l'attention sur l'eau et l'alcool méthylique qui paraissent se comporter, au point critique, comme si leurs molécules étaient doublées.

9° J'ai développé une troisième méthode pour fixer la

grandeur moléculaire au point critique, en m'appuyant sur la formule de M. Sarrau. Cette méthode paraît être beaucoup plus générale que les deux premières : en particulier, elle n'est pas en défaut, soit avec les corps de basses températures critiques, soit avec ceux qui présentent une grande dispersion. Cette méthode consiste à ramener les densités critiques à 0° et à 1^{atm} par une formule qui n'est pas sans analogie avec celle qui sert au calcul des densités de vapeur. On retrouve par ce procédé la confirmation des résultats relatifs au coefficient critique d'un mélange, ainsi que ceux relatifs à la grandeur moléculaire de l'alcool méthylique.

Vu et approuvé :

Paris, le 20 mai 1891.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 20 mai 1891.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS.

17409

Quai des Grands-Augustins, 55.
